

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Diffusion de la lumière
par des suspensions de particules absorbantes**

**I - Particules de forme lamellaire - Effet d'un champ magnétique
d'orientation.**

II - Suspensions de noir de carbone.

DEUXIÈME THÈSE

**Isomérisation de rotation et inversion
Etude thermodynamique et cinétique**

**Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques**

par Samuel PREMILAT

soutenues le 3 Mai 1968

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. J. BARRIOL, Président

A. HADNI,

P. HORN,

H. BENOIT, Invité

} Examinateurs

1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

PHYSIQUE

PREMIÈRE THÈSE

**Diffusion de la lumière
par des suspensions de particules absorbantes**

**I - Particules de forme lamellaire - Effet d'un champ magnétique
d'orientation.**

II - Suspensions de noir de carbone.

DEUXIÈME THÈSE

**Isomérisation de rotation et inversion
Etude thermodynamique et cinétique**

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Samuel PREMILAT**

soutenues le 3 Mai 1968

devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. J. BARRIOL, Président

A. HADNI,

P. HORN,

H. BENOIT, Invité

} Examinateurs

UNIVERSITÉ

LEIDEN

Diffusion de la lumière

par des suspensions de particules élastiques
- Particules de forme lamellaire - Effet de la température
à l'émission

II - Suspensions de gel de carbone

UNIVERSITÉ

Étude de la diffusion de la lumière

Étude de la diffusion de la lumière

Étude de la diffusion de la lumière

Étude de la diffusion de la lumière



UNIVERSITEIT LEIDEN

UNIVERSITEIT LEIDEN

UNIVERSITEIT LEIDEN

UNIVERSITEIT LEIDEN

UNIVERSITEIT LEIDEN

ANNEE SCOLAIRE 1967 - 1968

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JULY -
 LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ -
 DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE -
 GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN -
 WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.

Professeurs

MM. DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
CAPELLE	Mécanique rationnelle	HADNI	Physique
VEILLET	Biologie animale	* BASTICK	Chimie
BARRIOL	Chimie théorique	DUCHAUFOR	Pédagogie
BIZETTE	Physique	GARNIER	Agronomie
GUILLIEN	Electronique	NEEL	Chimie org. indus.
GIBERT	Chimie physique	BERNARD	Géologie appliquée
LEGRAS	Méca. rationnelle	* CHAMPIER	Physique
BOLFA	Minéralogie	* GAY	Chimie biologique
NICLAUSE	Chimie	STEPHAN	Zoologie
FAIVRE	Phys. appliquée	* CONDE	Zoologie
AUBRY	Chimie minérale	* WERNER	Botanique
COPPENS	Radiogéologie	EYMARD Ca	Calcul dif. & inté.
DUVAL	Chimie	LEVISALLES	Chimie organique
FRUHLING	Physique	Mme HERVE	Méth. math. de la phys.
HILLY	Géologie	FELDEN	Physique
LE GOFF	Génie chimique	* GOSSE	Méca. physique
SUHNER	Phys. expérimentale	* DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
CHAPON	Chimie biologique	HORN	Physique 1er cycle
HEROLD	Chimie min. indus.	* ROCCI	Géologie
SCHWARTZ B.	Exploitation minière	* Mme LUMER	Mathématiques
* MALAPRADE	Chimie		

(* Professeur titulaire à titre personnel.)

Maîtres de conférences

Mme	BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM.	GUDEFIN	Physique
	VUILLAUME	Psychophysiologie
	FRENTZ	Biologie animale
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)
	AUROUZE	Géologie
	DEVIOT	Physique du solide
	FLECHON	Physique P.C.
Mle	HUET	Mathématiques C.B.G.
	VIGNES	Métallurgie
	BALESDENT	Thermodynamique chimique appliquée (E.N.S.I.C.)
	BLAZY	Minéralogie appliquée (E.N.S.G.)
	JANOT	Physique P.C. Epinal
	JACQUIN	Pédologie et chimie agricoles
	MAINARD	Physique M.P.
	CACHAN	Entomologie appliquée (E.N.S.A.)
	MARTIN	Chimie P.C.
	PAULMIER	Mécanique expérimentale
	PROTAS	Minéralogie
	JOZEFOWICZ	Physico-chimie
	JURAIN	Géologie C.B.G.
	RIVAIL	Chimie appliquée (C.U.C.E.S.)
	VILLERMAUX	Génie chimique
	METCHE	Biochimie appliquée (Brasserie)
	PAIR	Mathématiques appliquées
	BAUMANN	Physique 1er cycle
	DURAND	Physique
	GRANGE	Physique (I.S.I.N.)
	DEPAIX	Probabilités et statistiques

A Monsieur Paul HORN

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Paul Horn, à l'institut de Physique de la Faculté des Sciences de Nancy.

Je tiens à assurer Monsieur le Professeur Paul Horn qui dirigea avec une constante bienveillance ce travail, de ma profonde reconnaissance.

Je prie Monsieur le Professeur Jean Barriol dont les conseils m'ont été précieux, de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Henri Benoît pour la bienveillance avec laquelle il s'est intéressé à notre travail et l'a constamment suivi.

Je ne saurais oublier de remercier tous mes camarades chercheurs et techniciens du laboratoire qui sont pour beaucoup dans la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
- 1ère PARTIE -	
I - DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR DES SOLUTIONS OU SUSPENSIONS SOUMISES A L'ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE.	5
A - Dispositif expérimental.	5
B - Résultats expérimentaux.	6
a) <i>Solutions de particules rigides.</i>	6
b) <i>Solutions de savons dans l'eau.</i>	7
c) <i>Solutions de macromolécules en chaînes :</i> <i>Polystyrène et nitrocelluloses.</i>	8
d) <i>Graphite en suspension.</i>	8
II - DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR DES SUSPENSIONS DE PARTICULES ABSORBANTES DE FORME LAMELLAIRE.	8
A - Rappel des lois de la réflexion métallique.	9
B - Application à la diffusion de la lumière.	11
C - Préparation des suspensions de graphite.	11
D - Dispositif expérimental.	11
E - Résultats expérimentaux.	12
F - Justification de la méthode.	14
III - ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LA DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR DES PARTI- CULES ABSORBANTES EN SUSPENSION.	16
A - Calcul de la variation d'intensité diffusée.	16
1) <i>Particules paramagnétiques.</i>	16
2) <i>Particules diamagnétiques.</i>	18
B - Application à des suspensions de graphite et autres particules de forme lamellaire.	20

C - Résultats expérimentaux.	23
<i>a) Suspensions de graphite.</i>	23
<i>b) Suspensions de sulfure de molybdène.</i>	25
<i>c) Suspensions de pyrocarbone.</i>	25
 IV - CONCLUSION.	 28
 - 2ème PARTIE -	
 I - INTRODUCTION.	 29
A - Diffusion de Rayleigh.	31
B - Indice de réfraction du noir de carbone.	34
C - Théorie de Mie.	36
 II - DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR DES SUSPENSIONS DE NOIRS DE CARBONE.	 39
A - Préparation des suspensions.	42
B - Appareil et technique de mesure.	42
C - Résultats expérimentaux.	43
D - Confrontation des résultats avec d'autres techniques de mesure.	47
1) <i>Viscosité.</i>	47
2) <i>Sédimentation.</i>	47
E - Influence de l'absorption sur les mesures de diffusion de la lumière.	49
F - REMARQUES.	50
 III - ETUDE D'UNE SERIE DE NOIRS DE CARBONE H.A.F.	 51
A - Préparation des suspensions et influence de divers traitements.	51
B - Valeur des masses moléculaires moyennes et classement des noirs H. A.F.	54
C - Contrôle expérimental des relations utilisées.	55
1) <i>Influence de la longueur d'onde.</i>	55
2) <i>Influence de l'indice de réfraction du solvant.</i>	56
D - Effets dus à l'absorption.	58

E - Evaluation du rayon des sphères élémentaires de noir de carbone.	59
1) <i>Statistique des chaînes linéaires de sphères.</i>	60
2) <i>Mesure des rayons de giration.</i>	62
F - Branchements et "volume exclu".	64
G - Confrontation des résultats avec d'autres techniques de mesure.	66
1) <i>Coefficient de sédimentation.</i>	66
2) <i>Mesures de viscosité.</i>	68
H - "Structure" du noir de carbone et propriétés mécaniques des vulcanisats de caoutchouc.	71
 IV - DEPOLARISATION DE LA LUMIERE.	 72
A - Résultats expérimentaux.	75
B - Remarques.	79
 CONCLUSION.	 81
 BIBLIOGRAPHIE.	 83

INTRODUCTION

Il y a déjà quelques années, H. Benoît et C. Wippler (1) ont montré que la diffusion de la lumière par des solutions de molécules orientées dans un champ électrique donne des informations importantes sur la constante de diffusion de rotation des particules et, plus généralement, sur le mécanisme d'action du champ électrique d'orientation.

Ces auteurs ont pu ainsi déterminer des différences caractéristiques entre moment induit et moment permanent des molécules et distinguer aussi les molécules souples de celles qui présentent une certaine rigidité.

Le projet initial de notre travail était de poursuivre cette étude, en l'appliquant au cas de l'orientation par un champ magnétique.

Notre première approche de ce problème nous a donné un certain nombre de résultats qualitatifs pour diverses substances. Le passage à une étude plus systématique aurait demandé, afin d'augmenter la précision des mesures, un appareillage dont nous ne disposions pas. Il aurait été intéressant, en effet, de travailler avec des champs magnétiques élevés pour que les effets enregistrés soient suffisamment intenses.

Une autre possibilité s'est offerte à nous, qui consistait à étudier une substance présentant une forte anisotropie magnétique et qui, de ce fait, s'oriente plus aisément dans le champ. Monsieur le Professeur J. BARRIOL nous a conseillé l'étude du graphite en suspension qui correspond très bien aux caractéristiques désirées.

Toutefois, l'utilisation du graphite en diffusion de la lumière dans un champ magnétique, demande que l'on détermine, en premier lieu, le phénomène de diffusion de la lumière par des particules de forme lamellaire et absorbantes pour ensuite étudier le processus d'orientation dans un champ magnétique. C'est cette étude que nous présentons dans la première partie de notre travail.

Ayant ainsi abordé l'étude de la diffusion de la lumière par des particules absorbantes, il nous a semblé qu'il était intéressant de poursuivre dans cette direction notre travail ; c'est-à-dire que nous avons délaissé momentanément le problème de l'orientation dans un champ magnétique, pour développer celui de la diffusion de la lumière par des particules absorbantes. Nous avons été dirigés d'autant plus facilement sur ce problème que notre étude sur le graphite nous incitait à poursuivre sur la série : graphite, pyro-carbone, noir de carbone. Ainsi, la seconde partie de notre travail est consacrée à la diffusion de la lumière par des suspensions de noir de carbone.

Nous précisons, dans le cours de notre exposé, les conditions particulières ainsi que les limites de notre étude.

Cependant, pour situer les difficultés qui apparaissent dans ce domaine de recherche, il nous faut caractériser brièvement l'essentiel des travaux déjà réalisés et dont nous avons pu prendre connaissance.

Van de Hulst (2) donne un exposé des théories et des méthodes pratiques d'étude par diffusion de la lumière développées surtout dans les domaines de la météorologie et de l'astronomie jusqu'en 1957.

Plus particulièrement, nous pouvons citer les travaux de W. Heller (3) dirigés vers une recherche théorique et expérimentale sur la diffusion de la lumière par des suspensions colloïdales de sphères transparentes d'indice élevé et de grand diamètre. Dans cette même direction, G. N. Plass (4) développe en utilisant un indice de réfraction complexe, un travail centré sur les effets de l'absorption dans les particules.

P. J. Wyatt (5) a travaillé sur un modèle théorique de particule à symétrie sphérique dont l'indice de réfraction varie continûment en fonction du rayon. Il utilise un ordinateur pour effectuer ses calculs. Il faut d'ailleurs noter, que l'utilisation des machines à calculer est très largement développée pour le calcul des fonctions de Mie.

J. R. Hodgkinson et I. Greenleaves (6) ont comparé, pour le calcul de la diffusion de la lumière par des sphères, la théorie de Mie d'une part, et l'optique géométrique d'autre part (diffraction, réflexion, réfraction). Ils font aussi des études sur des particules irrégulières et non transparentes (poussières de charbon par exemple). Dans ce domaine, ils donnent surtout des résultats expérimentaux.

Dans un autre ordre d'idées, H. Benoît, R. Ullmann, A. J. de Vries et C. Wippler (7) ont étudié par diffusion de la lumière des agrégats de sphères diélectriques en suspension. Ils appliquent l'approximation de Debye-Gans à l'étude de la floculation du chlorure de vinyle. Ils insistent sur le fait que la détermination de la répartition angulaire de la lumière diffusée fournit plus de renseignements sur les particules en suspension que la turbidité totale. Les travaux de M. Nakagaki (8) vont dans le même sens et montrent, notamment, que l'approximation de Debye-Gans est applicable pour des indices de réfraction élevés.

W. R. Blevin et W. J. Brown (9) ainsi que C. Hiemenz et R.D. Vold (10) étudient, les premiers par des mesures de réflectance de diffuseurs, les seconds par la densité optique, des suspensions de pigments et des flocculats de carbone. Ces études sont essentiellement expérimentales.

Nous pouvons signaler, enfin, les travaux de H. Senftleben et

E. Benedict (11) ainsi que ceux de W.D. Erickson (12) et W.H. Dazell (13) sur la diffusion de la lumière par des particules de noir de carbone. Nous reviendrons plus particulièrement sur ces travaux lors de notre étude sur les suspensions de noir de carbone. Nous noterons simplement, pour l'instant, que ces auteurs utilisent un modèle de sphère équivalente pour appliquer la théorie de Mie.

Soulignons le fait que la théorie de Mie (solution complète et rigoureuse du problème de la diffusion d'une onde lumineuse par une sphère conductrice) est la base théorique principale de la plupart de ces travaux. Une conséquence remarquable est que de nombreux auteurs qui étudient, par la diffusion de la lumière, des particules absorbantes, sont amenés à limiter leurs travaux aux particules qui présentent une symétrie sphérique ou qui s'en approchent par l'intermédiaire d'un modèle de sphère équivalente.

Des études théoriques utilisant des modèles non sphériques ont été abordées (par exemple : ellipsoïde conducteur par Möglich (14), deux sphères accolées par Trinks (15). Mais ces études sont complexes et parfois inachevées, compte-tenu des difficultés mathématiques. C'est pourquoi, elles sont très rarement utilisées autrement que dans les cas limites.

Nous avons abordé le problème de la diffusion de la lumière par des suspensions de noir de carbone en cherchant le modèle le plus proche possible de la forme réelle de ces particules plutôt qu'un modèle théoriquement étudié qui ne correspondrait pas bien à cette forme. Ceci n'a été possible qu'au prix d'une approximation difficile à fonder en théorie actuellement mais qui, sur le plan des déterminations expérimentales, nous semble devoir donner des résultats intéressants.

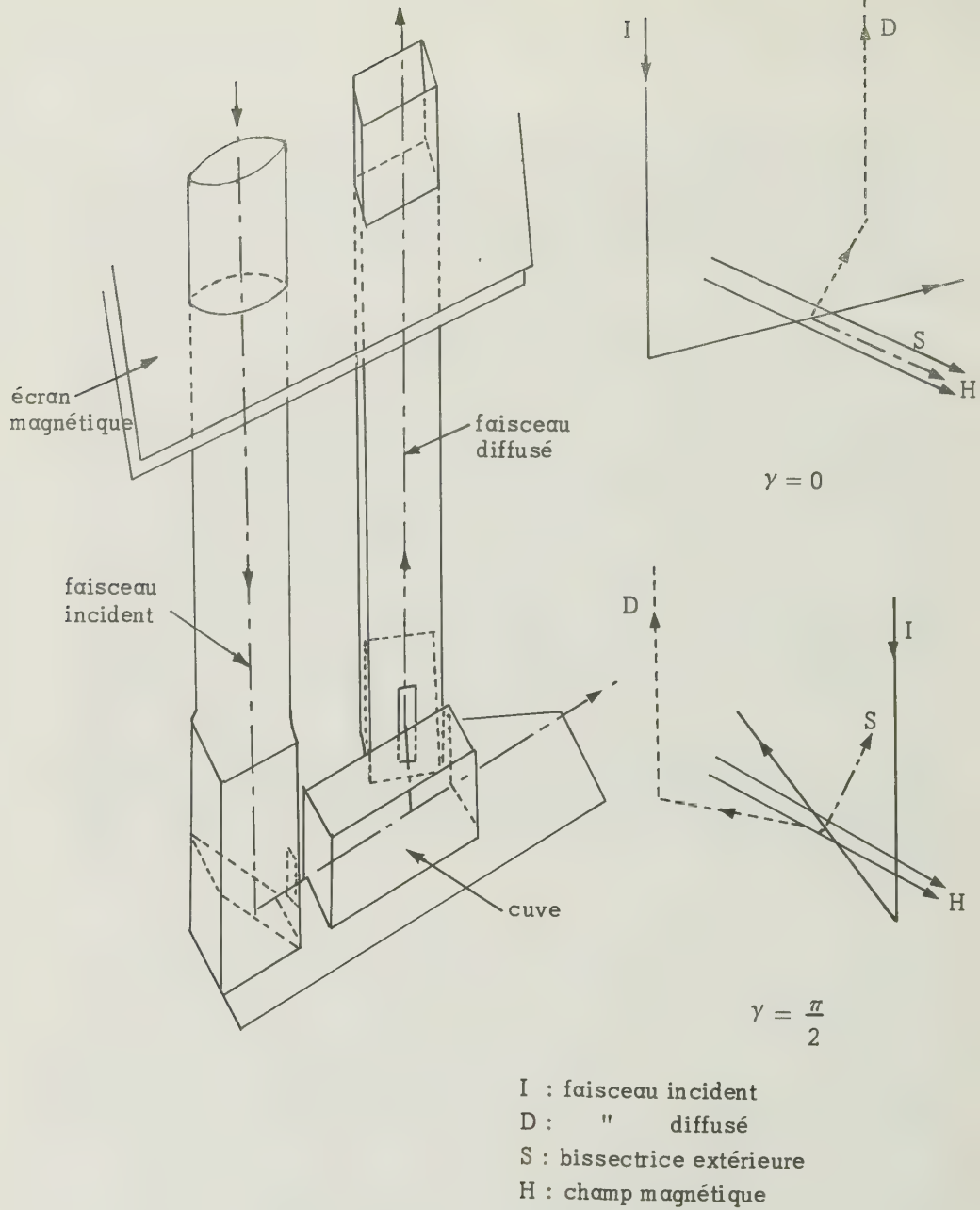


Fig. N° 1

PREMIERE PARTIE

I - DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR DES SOLUTIONS OU SUSPENSIONS SOUMISES A L'ACTION D'UN CHAMP MAGNETIQUE.

Nous avons réalisé un dispositif expérimental assez simple et sommaire afin de déterminer qualitativement l'action d'un champ magnétique sur l'intensité de la lumière diffusée par un certain nombre de solutions et suspensions. Avec notre dispositif l'angle γ du champ et du vecteur $\vec{S}$ (bissectrice extérieure de l'angle que font la direction du faisceau incident et celle du faisceau diffusé) peut être égal à 0 ou à $\pi/2$; ces deux positions correspondent au maximum de l'effet attendu. Par ailleurs, l'observation du faisceau diffusé ne se fait que dans une direction normale au faisceau incident. Fig (1) et (2).

A - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Etant données les possibilités de l'électro-aimant et l'intérêt qu'il y a à travailler avec un champ magnétique assez intense, il nous a fallu réaliser un dispositif qui permette un écart minimum des pièces polaires. La cuve parallélépipédique contenant la solution est placée entre les pièces polaires distantes de 4 cm environ (champ magnétique de l'ordre de 8.000 gauss) de telle sorte que le faisceau incident dont la direction fait un angle de 45° avec le champ, traverse perpendiculairement les faces d'entrée et de sortie.

Le faisceau incident est réalisé de la façon suivante : (fig. 1)

- La source de lumière est une lampe à suppression de mercure Philips S.P. 500, un filtre Kodak Wratten isole la raie verte.

- On réalise un faisceau sensiblement parallèle dirigé verticalement vers le bas à l'intérieur d'un tube de cuivre et, au niveau de la cuve, ce faisceau est rendu horizontal à l'aide d'un prisme à réflexion totale.

- Le faisceau traverse la cuve et on le capte à la sortie de celle-ci dans une corne afin d'éviter les réflexions parasites.

- La mesure de l'intensité diffusée se fait seulement pour une direction normale au faisceau incident ($\theta = 90^\circ$), une fente verticale limite l'angle d'observation et un prisme à réflexion totale placé derrière la fente réfléchit verticalement vers le haut le faisceau diffusé à l'intérieur d'un tube de cuivre.

- A l'extrémité de ce dernier tube est placée une cavité en fer doux contenant un photomultiplicateur d'électrons R.C.A. IP 21, un diaphragme à fermeture totale est placé entre le faisceau diffusé et le récepteur.

- Un galvanomètre Sefram permet de faire la lecture de l'intensité diffusée.

L'ensemble faisceau incident, support de cuve, récepteur, constitue une seule pièce qui permet de réaliser les deux positions principales $\gamma = 0$ et $\gamma = \pi/2$. La lampe et le photomultiplicateur sont isolés magnétiquement de l'électro-aimant à l'aide de feuilles de tôle superposées.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'effet peut être caractérisé par la valeur du rapport $\Delta I/I$. I étant l'intensité diffusée, dans une direction bien déterminée, par la solution, en l'absence de champ magnétique et ΔI , la variation de cette intensité lorsqu'on la soumet à un champ de 8.000 gauss environ.

a) Solutions de particules rigides

Avec des suspensions de bentonite dans l'eau, nous avons obtenu des variations $\Delta I/I$ de l'ordre de 3 % avec diminution de l'intensité pour $\gamma = 0$ alors que pour des suspensions de particules d'oxyde de tungstène, la variation de $\Delta I/I$ est de l'ordre de 2,5 % mais, cette fois, avec une augmentation de l'intensité pour $\gamma = 0$ et diminution pour $\gamma = \pi/2$.

L'interprétation de ces phénomènes qui se produisent sur des particules rigides est simple. Ces particules, de dimension relativement grande et possédant une anisotropie de diamagnétisme, s'orientent sous l'effet d'un champ magnétique.

Du fait de l'apparition, dans la suspension, d'un certain taux d'orientation selon une direction privilégiée, nous notons une modification de la fonction de répartition relative de l'intensité diffusée selon les différentes directions : $P(\theta) = I(\theta) / I(0)$, $I(\theta)$ intensité diffusée sous l'angle θ , $I(0)$, intensité diffusée à angle nul. En particulier, on peut voir immédiatement (fig. 2) que si la grande dimension de la particule s'oriente dans la direction du champ magnétique, pour $\gamma = 0$, on aura une différence de phase maximale entre les ondelettes émises par les dipôles élémentaires et, par suite, diminution de l'intensité diffusée. C'est ce qu'on observe pour la bentonite. Pour $\gamma = \pi/2$ on aura, au contraire, une augmentation de l'intensité (dipôles élémentaires en phase).

Si la grande dimension de la particule s'oriente perpendiculairement au champ magnétique, l'effet sera inverse ; c'est ce qu'on observe dans le cas des particules d'oxyde de tungstène qui sont des disques de dimension relativement grande.

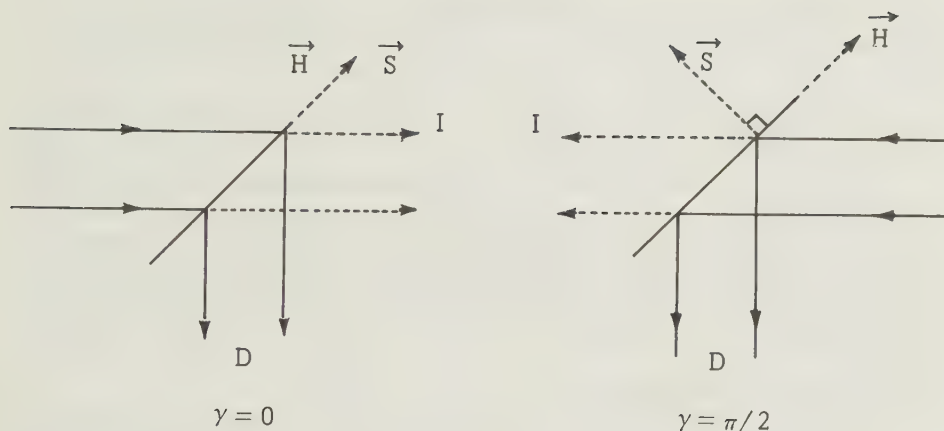


Fig. N° 2

b) Solutions de savons dans l'eau.

Nous avons étudié des solutions de laurylsulfate de sodium, de bromure de cétyltriméthylammonium (C.T.A.B.), de bromure de n-tétradécyltriméthylammonium et de stéarate de potassium. Dans tous les cas on observe une diminution importante de l'intensité diffusée pour $\gamma = 0$.

Dans le cas du laurylsulfate de sodium, pour des solutions dont la concentration est comprise entre 2 et 20 %, on obtient des variations $\Delta I/I$ allant de 8 à 20 %. Pour ces solutions, le rapport de dissymétrie $I(45^\circ)/I(135^\circ)$ est de l'ordre de 4, ce qui prouve que les molécules de laurylsulfate de sodium s'agrègent pour donner des particules de dimensions très supérieures à celles des micelles (16).

Pour le C.T.A.B., en solutions concentrées de 10 et 20 %, et à une température voisine de 38°C , on obtient une diminution pour $\gamma = 0$, avec $\Delta I/I$ de l'ordre de 6 %. Lorsque ces mêmes solutions sont diluées à 0,2 %, on ne constate aucun effet du champ magnétique. Mais, en ajoutant du bromure de potassium à ces solutions diluées, on note une diminution, pour $\gamma = 0$, de l'intensité diffusée, dans les proportions de 1 à 2 % selon la concentration en bromure de potassium (celle-ci est comprise entre 2 et 10 %). Ces phénomènes peuvent s'expliquer à partir des travaux de différents auteurs et notamment de ceux de P. Debye et E.W. Annacker (16). Le C.T.A.B., en solutions concentrées, donne des micelles en forme de bâtonnets de grande dimension. Pour des solutions étendues, au contraire, les micelles sont petites,

ce qui explique qu'on n'observe aucun effet ; par addition de bromure de potassium, on augmente leur taille, d'où l'action notable du champ magnétique.

c) Solutions de macromolécules en chaînes : Polystyrènes et nitrocelluloses.

Pour les polystyrènes, nous observons une diminution, pour $\gamma = 0$, avec $\Delta I/I$ de l'ordre de 1 à 2 % selon la masse moléculaire de l'échantillon ; les petites masses donnant des effets moindres. Pour les nitrocelluloses, la diminution, pour $\gamma = 0$, de l'intensité diffusée est de l'ordre de 5 à 6 % et dépend des échantillons utilisés (certains d'entre eux ne donnent aucun effet).

d) Graphite en suspension.

Nous avons étudié plus complètement l'influence d'un champ magnétique sur la diffusion de la lumière par des suspensions de graphite. L'effet ici est plus marquant encore car, du fait de la forte anisotropie de diamagnétisme du graphite, un champ magnétique de faible intensité suffit pour orienter la suspension. Cette condition favorable permet la réalisation d'un dispositif expérimental plus complet et mieux adapté car un entrefer de 8 à 10 cm suffit pour obtenir un champ de quelques centaines de gauss.

Avant de considérer le phénomène d'orientation par le champ magnétique, il est nécessaire de préciser ce qu'on doit entendre par diffusion de la lumière dans le cas de particules de graphite. En effet, le graphite étant un corps relativement conducteur et très absorbant, il n'est pas possible d'appliquer ici la théorie de la diffusion de la lumière par des particules diélectriques et transparentes comme elle est généralement utilisée. Il nous faut envisager le phénomène sous un autre angle, à savoir celui de l'optique géométrique, comme le font Hodkinson et Greenleaves (6). Ainsi, nous avons cherché si l'on pouvait avoir une assez bonne approximation du phénomène en interprétant la diffusion comme une réflexion de la lumière sur les surfaces planes des particules de graphite. Aux grands angles de diffusion où nous travaillons, on peut négliger la diffraction (6) ; l'angle que font entre eux les faisceaux incident et diffusé, est supérieur à 30° et présente, dans le cadre de notre étude, un intérêt particulier aux environs de 60° .

II - DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR DES SUSPENSIONS DE PARTICULES ABSORBANTES DE FORME LAMELLAIRE.

Nous avons appliqué l'hypothèse de la réflexion métallique à deux types de particules : d'une part plusieurs variétés de graphite, d'autre part des particules de bisulfure de molybdène.

Dans les deux cas il ne s'agit évidemment pas de particules métalliques. Cependant, ces substances présentent certaines caractéristiques des métaux (conductivité électrique, pouvoir absorbant) et l'approximation que nous faisons a quelque chance de donner une représentation valable des phénomènes. Il n'en demeure pas moins que seule la confrontation des résultats obtenus par notre méthode avec ceux obtenus par des méthodes différentes fournira le critère de validité.

Nous avons appliqué au phénomène de diffusion de la lumière par des suspensions de particules de graphite (de dimensions voisines de 2 à 3 μ) les lois de la réflexion métallique sur une surface plane. Dans le cas présent la surface plane est constituée par les faces planes des particules, celles-ci ayant une structure lamellaire bien connue.

Afin de préciser les notations que nous utilisons, nous montrons sur la figure 3, le faisceau incident et le faisceau "diffusé" par une particule.

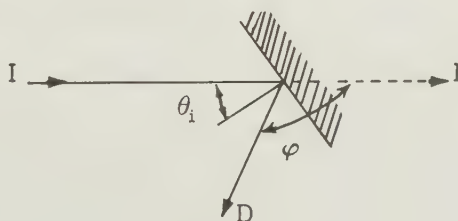


Fig. N° 3

L'angle habituellement considéré en diffusion de la lumière est désigné par φ et l'angle d'incidence par θ_i . Ces deux angles sont liés par la relation évidente :

$$\theta_i = \frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2}$$

A - RAPPEL DES LOIS DE LA REFLEXION METALLIQUE

Nous rappelons brièvement les lois de la réflexion métallique en utilisant les notations de Born et Wolf (17). On définit le faisceau incident par les composantes de son vecteur vibration $A_{\parallel}$ et $A_{\perp}$ respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence. Ce dernier est défini par le faisceau incident et le faisceau "diffusé". Nous avons de même les composantes $R_{\parallel}$

et $R_{\perp}$ pour le faisceau "diffusé" (réfléchi). Nous posons :

$$\operatorname{tg} \alpha_i = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad ; \quad \sin \theta_t = \frac{1}{\hat{n}} \sin \theta_i$$

où θ_t est l'angle de réfraction correspondant à θ_i et $\hat{n} = n(1 + iK)$ où n coïncide avec l'indice de réfraction ordinaire et K est l'indice d'absorption de la substance. Posons :

$$\operatorname{tg} \alpha_r = \frac{R_{\parallel}}{R_{\perp}} = - \frac{\cos(\theta_i + \theta_t)}{\cos(\theta_i - \theta_t)} \quad \operatorname{tg} \alpha_i = P e^{-i\Delta} \operatorname{tg} \alpha_i$$

On α , par ailleurs :

$$r_{\parallel} = \frac{R_{\parallel}}{A_{\parallel}} = \rho_{\parallel} e^{i\phi_{\parallel}} \quad ; \quad r_{\perp} = \frac{R_{\perp}}{A_{\perp}} = \rho_{\perp} e^{i\phi_{\perp}}$$

soit :

$$P = \frac{\rho_{\parallel}}{\rho_{\perp}} \quad ; \quad \Delta = \phi_{\perp} - \phi_{\parallel}$$

Entre l'incidence normale et l'incidence rasante, Δ varie de π à 0 et il existe un angle principal d'incidence, que l'on note $\bar{\theta}_i$ pour lequel $\Delta = \pi/2$.

Nous posons $P = \operatorname{tg} \psi$ et la valeur de ψ correspondant à l'angle principal d'incidence est notée $\bar{\psi}$. En introduisant l'indice complexe dans l'équation donnant $\operatorname{tg} \alpha_r$ on en déduit les deux relations suivantes :

$$n^2(1-K^2) = \sin^2 \theta_i \left[1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \theta_i (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right]$$

$$2n^2 K = \frac{\sin^2 \theta_i \operatorname{tg}^2 \theta_i \sin 4\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2}$$

Pour l'incidence principale $\bar{\theta}_i$ ($\Delta = \pi/2$) on a :

$$n^2(1-K^2) = \sin^2 \bar{\theta}_i (1 + \operatorname{tg}^2 \bar{\theta}_i \cos 4\bar{\psi})$$

$$2n^2 K = \sin^2 \bar{\theta}_i \operatorname{tg}^2 \bar{\theta}_i \sin 4\bar{\psi}$$

B - APPLICATION A LA DIFFUSION DE LA LUMIERE

Pour utiliser ces relations, nous mesurons la quantité P , c'est-à-dire que nous comparons les intensités réfléchies lorsque les vecteurs vibration du faisceau incident sont respectivement dans le plan d'incidence et perpendiculairement à ce plan. En fait, nous mesurons le rapport des intensités, c'est-à-dire P^2 . Ceci revient, en adoptant la terminologie habituellement utilisée dans la théorie de la diffusion de la lumière, à mesurer le rapport I_h/I_v , I_h et I_v étant respectivement les intensités diffusées lorsque le faisceau incident est polarisé horizontalement ou verticalement. Ce rapport est égal à $\tan^2 \psi$. Par ailleurs, pour la majorité des métaux, $\tan \psi$ passe par un minimum correspondant à l'angle de réflexion principal. Nous avons donc déterminé expérimentalement ce minimum et admis que, pour la valeur de θ_1 correspondante, $\Delta = \pi/2$ (nous démontrons par la suite la validité de cette hypothèse). Connaissant les valeurs de $\overline{\theta}_1$ et de $\overline{\psi}$, il nous est possible, à partir des équations ci-dessus, de calculer n et K .

C - PREPARATION DES SUSPENSIONS DE GRAPHITE

Les particules de graphite broyé de dimensions comprises entre 2 et 3μ doivent être mises en suspension dans un liquide qui les mouille et dont la densité est voisine de 2 g/cm^3 afin que la sédimentation ne se fasse pas trop rapidement. Nous réalisons un tel milieu en mélangeant dans des proportions convenables, du bromoforme et du tétrachlorure de carbone. On cherche par tâtonnements à réaliser une suspension suffisamment stable pour qu'il n'y ait pas de trop fortes variations de concentration pendant les mesures. Il importe surtout que la concentration ne varie pas dans l'intervalle de temps séparant la mesure de $R_{\parallel}/A_{\parallel}$ et $R_{\perp}/A_{\perp}$ pour un même angle de "diffusion". Ce temps étant relativement court, on réalise facilement cette condition. Les variations de concentration qui peuvent se produire sur un temps plus long séparant des mesures à divers angles importent peu car on détermine le rapport $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$ en fonction de l'angle de "diffusion" et ce rapport est indépendant de la concentration si celle-ci reste faible. Les suspensions utilisées sont très diluées (afin d'éviter les diffusions multiples), parfaitement transparentes et incolores. Nous déterminons l'indice de réfraction du mélange bromoforme-tétrachlorure de carbone à l'aide d'un réfractomètre. Nous avons réalisé des suspensions assez stables dans un mélange eau-glycérine.

D - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les mesures de diffusion de la lumière sont faites sur un photogoniodiffusomètre Sofica de Wippler et Scheibling(18). Par suite des dimensions

relativement grandes des particules en suspension et des faibles concentrations, on observe des fluctuations de la lumière diffusée qui rendent impossible une lecture directe sur le galvanomètre. Nous obtenons néanmoins des résultats reproductibles en enregistrant l'intensité diffusée à l'aide d'un galvanomètre à suiveur de spot et en déterminant pour chaque angle de diffusion la valeur moyenne de l'intensité diffusée, d'une part lorsque le faisceau incident est polarisé verticalement, d'autre part lorsqu'il est polarisé horizontalement (fig. 4). Nous avons vérifié que les intensités incidentes correspondant à ces deux directions de polarisation sont très sensiblement égales.

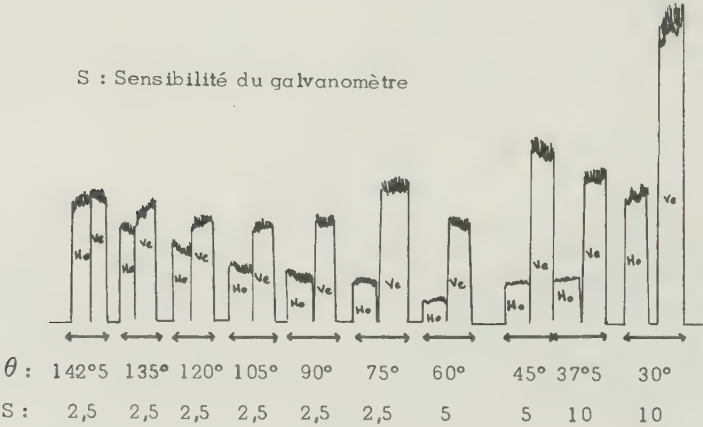


Fig. N° 4

La longueur d'onde de la lumière incidente utilisée est : $\lambda = 5460 \text{ \AA}^\circ$.

E - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La figure (5)* correspond aux mesures effectuées sur un échantillon de particules de graphite en suspension dans un mélange de bromoforme et de tétrachlorure de carbone. La détermination expérimentale du minimum de $\text{tg}^2 \psi$ donne

$$\text{tg}^2 \psi_0 = 0,185 \implies \text{tg} \psi_0 = 0,43$$

* Page 14

cette valeur minimale est obtenue pour $\varphi_0 = 50^\circ$, ce qui correspond à un angle de réflexion :

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \frac{\varphi_0}{2} = 65^\circ$$

À partir de cette valeur, il est possible de déterminer l'indice de réfraction du graphite ainsi que sa constante d'absorption. Nous obtenons : $n=1,47$ et $K=0,83$. Si l'on tient compte de l'indice de réfraction du milieu extérieur (pour le mélange utilisé, il est de 1,54), on obtient les valeurs absolues pour le graphite : $n=2,26$ et $K=0,54$.

S. Ergun et Mac Cartney (19) ont obtenu récemment pour le graphite les valeurs suivantes : $n=2,20$ et $K=0,51$. Ces valeurs ont été obtenues par des mesures de transmission à travers une couche mince de graphite. Des mesures de réflexion sur un monocristal à l'incidence normale, réalisées par ces mêmes auteurs (20), donnent des valeurs $n=2,15$ et $K=0,66$. L'ensemble de ces mesures a été réalisé avec la longueur d'onde $\lambda = 5460 \text{ \AA}$. Nous voyons donc que les valeurs que nous trouvons sont, dans un ordre de grandeur acceptable, en accord avec celles obtenues par les méthodes de mesures directes généralement très délicates. Notons de plus, que les surfaces des particules de graphite broyé que nous avons utilisées ne peuvent être comparées aux surfaces obtenues par clivage d'un cristal. Aussi, nous faut-il remarquer que notre raisonnement ne peut s'appliquer en toute rigueur que si les surfaces réfléchissantes sont parfaitement planes. En effet, on voit immédiatement sur la figure (6) que les chemins optiques relatifs à deux rayons réfléchis par une même particule sont égaux et qu'il n'y a donc pas lieu de tenir compte de phénomènes d'interférences entre les rayons émis par une même particule. Si par contre, cette surface n'est pas parfaitement plane et présente, par exemple, des gradins comme on peut le constater par observation des particules de graphite au microscope électronique, les chemins optiques ne seront plus identiques pour l'ensemble des rayons émis par une particule.

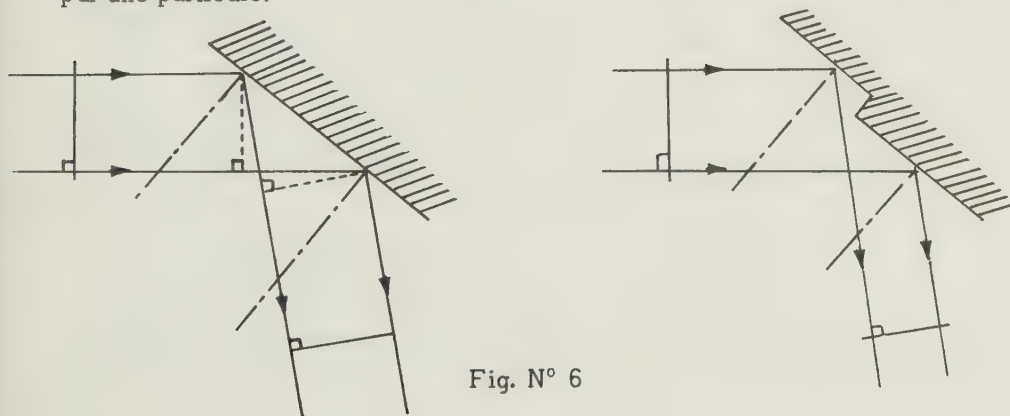


Fig. N° 6

Nous aurons alors des phénomènes d'interférence ; ce fait peut expliquer, dans une certaine mesure, les écarts obtenus entre notre détermination de n et K et celles de S. Ergun et Mac Cartney. Dans ce dernier cas, remarquons que les phénomènes dépendront de la taille des particules et du nombre relatif de gradins par particule. Au contraire, dans le cas des surfaces planes, nous aurons des phénomènes indépendants de la dimension des particules. Notons de plus, qu'en toute rigueur, il nous faudrait tenir compte de la diffraction par les bords des particules. Cependant, cet effet n'est appréciable que pour des angles de diffusion relativement faibles (ainsi que le signalent Hodkison et Greenleaves) alors que nous expérimentons toujours à des angles supérieurs à 30° .

F - JUSTIFICATION DE LA METHODE

Il nous faut à présent justifier l'hypothèse selon laquelle le minimum de P correspond bien à l'angle d'incidence principal ; c'est-à-dire que l'on a alors $\Delta = \pi/2$. Pour cela, nous avons déterminé pour tout un ensemble de valeurs de n et K et en faisant varier θ de 0 à 90° , les valeurs de P et Δ correspondantes. Les calculs ont été effectués avec un ordinateur électronique CAB 500.* Ainsi, nous représentons sur la figure (7) les courbes théoriques P^2 et Δ en fonction de θ , pour $n = 1,50$ et $K = 0,80$, et sur la figure (5) la courbe expérimentale donnant les variations de P^2 en fonction de θ pour les particules de graphite en suspension.

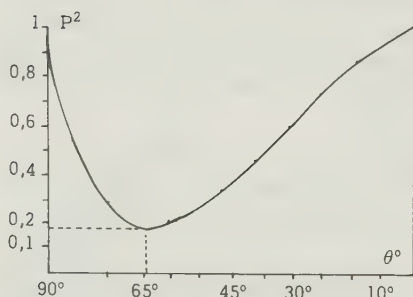


Fig. N° 5

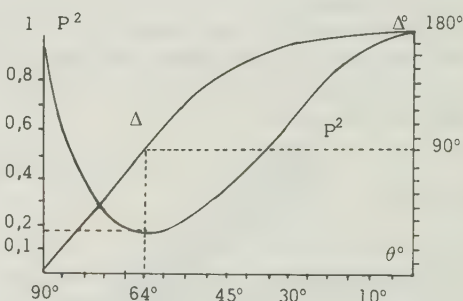


Fig. N° 7

* Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur LEGRAS d'avoir bien voulu effectuer ces calculs.

Nous constatons que pour les valeurs de n et K très voisines de celles que nous obtenons expérimentalement, le minimum de P^2 correspond à une valeur de Δ très voisine de 90° . D'autre part, les allures des courbes théorique et expérimentale sont extrêmement voisines ; ceci donne une justification supplémentaire pour fonder nos hypothèses (l'effet du champ magnétique sur la diffusion de la lumière par ces suspensions de particules de graphite complétera notre interprétation du phénomène de diffusion de la lumière).

Nous avons appliqué cette même méthode de mesure à des suspensions de bisulfure de molybdène dans du dioxanne, ces particules ont également une structure lamellaire. Nous avons trouvé $n = 0,64$ et $K = 1,82$ et, si l'on tient compte de l'indice du solvant (1,4 dans ce cas), nous avons $n = 0,9$ et $K = 1,29$. Dans ce dernier cas, nous avons également vérifié à l'aide de courbes théoriques que le minimum de P correspond bien à une valeur de $\Delta = \pi/2$: figure (8) et (9).

Nous n'avons pu, dans ce cas, confronter ce résultat avec celui d'une mesure directe car nous n'avons pas eu connaissance d'une telle détermination.

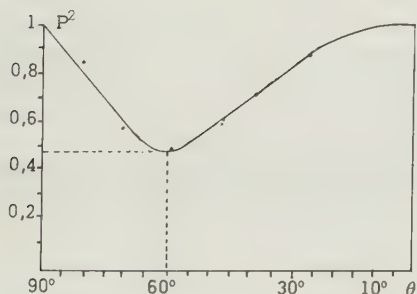


Fig. N° 8

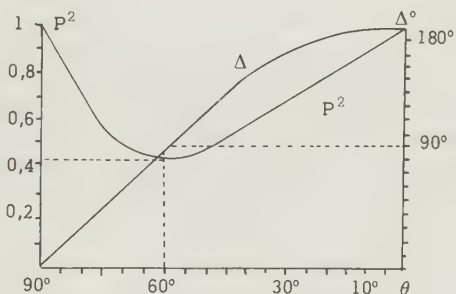


Fig. N° 9

III-ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE SUR LA DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR DES PARTICULES ABSORBANTES EN SUSPENSION.

Nous allons utiliser les considérations précédentes pour l'étude de la variation de l'intensité de lumière diffusée par une suspension de particules de forme lamellaire lorsqu'on fait agir sur celle-ci un champ magnétique uniforme. Cette variation ne sera sensible que si le champ magnétique oriente les particules, c'est-à-dire, si celles-ci présentent une anisotropie notable de susceptibilité magnétique. Dans ce cas, en interprétant ainsi que nous l'avons fait jusqu'ici, la diffusion de la lumière comme de la réflexion, le nombre de particules en position de réflexion varie lors de l'application du champ, et, il en résulte une variation dans la répartition de l'intensité de la lumière diffusée selon les différentes directions.

A - CALCUL DE LA VARIATION D'INTENSITE DIFFUSEE.

Nous envisagerons deux cas selon que les particules en suspension sont paramagnétiques ou diamagnétiques. Dans tous les cas nous supposons les particules monodispersées, sans interaction entre elles et nous négligeons la diffusion multiple.

1°) Particules paramagnétiques.

La particule a un moment magnétique $\vec{p}$ indépendant du champ agissant $\vec{H}$ et nous désignons par ψ l'angle que fait la direction de ce moment avec celle du champ. Nous repérons l'orientation de la particule par cet angle ψ compte tenu de la symétrie de révolution autour de la direction du champ. Lorsqu'il n'y a pas de champ appliqué, la répartition en orientation des particules est uniforme. Si N est le nombre total des particules en suspension et si dN_0 est le nombre de particules dont le moment fait avec la direction du champ, prise comme direction de référence, un angle compris entre ψ et $\psi + d\psi$, nous aurons :

$$dN_0 = \frac{N}{2} \sin \psi \, d\psi$$

Lorsqu'on applique le champ H , le nombre de particules faisant un angle compris entre ψ et $\psi + d\psi$ est (21) :

$$dN_H = \frac{NPH}{2kT \operatorname{sh} \left(\frac{PH}{kT} \right)} \exp \frac{PH \cos \psi}{kT} \sin \psi \, d\psi ; P = |\vec{p}|$$

k étant la constante de Boltzman, T la température absolue. Or, si nous considérons la lumière "diffusée" par ces particules, nous pouvons dire que ce sont les particules dont le moment magnétique fait un angle compris entre ψ et $\psi + d\psi$ avec la direction du champ qui sont en position de réflexion pour une direction d'incidence et une direction de diffusion données. Il en résulte que l'intensité diffusée est proportionnelle au nombre de particules dont le moment fait un angle compris entre ψ et $\psi + d\psi$ avec la direction du champ. En toute rigueur, c'est seulement une fraction de ce nombre de particules qui réfléchit la lumière dans une direction donnée puisqu'il faut envisager la rotation des particules autour de deux axes distincts. Mais cette fraction est toujours la même quel que soit l'angle ψ considéré. Comme nos mesures consistent à comparer les intensités diffusées relativement aux divers angles, nous pouvons poser que l'intensité diffusée selon une direction donnée est proportionnelle au nombre de particules dont le moment fait avec le champ un angle compris entre ψ et $\psi + d\psi$ correspondant à cette direction de diffusion.

Si on désigne par I_0 l'intensité diffusée dans une direction donnée, en l'absence de champ et par I_H l'intensité diffusée dans la même direction, lorsqu'on fait agir le champ $\mathcal{H}$. Nous avons :

$$I_0 = K dN_0 \quad ; \quad I_H = K dN_H$$

d'où la variation d'intensité :

$$\Delta I = I_H - I_0 = K \left[\frac{NPH}{2kT \text{Sh}(\frac{PH}{kT})} \exp\left(\frac{PH \cos \psi}{kT}\right) - \frac{N}{2} \right] \sin \psi d\psi$$

avec K constante de proportionnalité, d'où :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{\alpha \exp(\alpha \cos \psi)}{\text{Sh } \alpha} - 1$$

à condition que $\sin \psi \neq 0$ avec

$$\alpha = \frac{PH}{kT} > 0$$

puisque'il s'agit d'un paramagnétique.

- N O T E -

Au point de vue expérimental on peut utiliser ce résultat de la manière suivante :

Pour un champ donné et un angle φ donné, il existe un angle $\alpha = \alpha_0$ entre les directions du champ magnétique et du faisceau incident tel que $\Delta I/I_0 = 0$. A cet angle correspond une position de la particule bien déterminée, donc une valeur de ψ déterminée, soit ψ_0 .

$$\text{On a alors : } \frac{\alpha \exp(\alpha \cos \psi_0)}{\text{Sh} \alpha} = 1$$

$$\text{et en posant } 2 \text{ Sh} \alpha \neq e^\alpha \text{ pour } \alpha \gg 1$$

$$2\alpha \exp[\alpha(\cos \psi_0)] = e^\alpha ; \quad 2\alpha \exp(-\alpha \epsilon) = 1$$

$$\text{donc } \log 2\alpha = \epsilon \alpha, \quad \epsilon = 1 - \cos \psi_0$$

On obtient donc α et par suite P .

Nous n'avons pas pu vérifier ce calcul par des mesures de diffusion de la lumière car nous ne disposons pas de substances paramagnétiques de forme lamellaire.

2°) Particules diamagnétiques.

Soit K_3 la susceptibilité magnétique dans la direction perpendiculaire au plan de la particule et K_1 la susceptibilité magnétique dans une direction située dans le plan de la particule. Nous supposons qu'il y a symétrie de révolution autour de la normale au plan de la particule. K_3 et K_1 sont négatifs.

Soient $\vec{i}$ et $\vec{j}$ les vecteurs unitaires perpendiculaires situés dans le plan de la particule, $\vec{k}$ perpendiculaire au plan de la particule. Nous supposons que le champ est dans le plan $(\vec{j}, \vec{k})$ (ce qui n'a rien de restrictif) et fait l'angle ψ avec le vecteur $\vec{k}$, figure (10). Considérons que ce sont les particules dont la normale fait un angle compris entre ψ et $\psi + d\psi$ avec la direction du champ $\vec{H}$ qui réfléchissent la lumière incidente dans la direction d'observation. Si H est la grandeur du champ $\vec{H}$, le moment magnétique de la particule est :

$$\vec{M} = \tau (\vec{k} K_3 \cos \psi + \vec{j} K_1 \sin \psi) H$$

τ représente le volume de la particule.

On définit de même que précédemment par dN_0 et dN_H le nombre de particules dont la normale fait avec le champ un angle compris entre ψ et $\psi + d\psi$ dans les cas, respectivement, où il n'y a pas de champ appliqué et où on applique le champ.

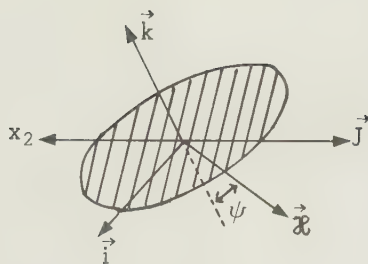


Fig. N° 10

Nous avons :

$$dN_0 = \frac{N}{2} \sin \psi d\psi$$

et

$$dN_H = C \exp \left(- \frac{W(\psi)}{kT} \right) \sin \psi d\psi$$

pour un champ $\vec{H}$ donné constant, $W(\psi)$ représente l'énergie potentielle d'une particule dont la normale fait l'angle ψ avec le champ $\vec{H}$, soit ($B = \mu H$ et $\mu \neq 1$) :

$$W(\psi) = - \frac{1}{2} \frac{\tau}{\mu} B^2 (K_3 \cos^2 \psi + K_1 \sin^2 \psi)$$

C est une constante que l'on pourra obtenir par normation :

$$N = C \int_0^\pi \exp \left(- \frac{W(\psi)}{kT} \right) \sin \psi d\psi = CF$$

En adoptant les mêmes notations que précédemment, on obtient :

$$\frac{\Delta I}{I_0}(\psi) = \frac{dN_H - dN_0}{dN_0} = \frac{2}{F} \exp \left(- \frac{W(\psi)}{kT} \right) - 1$$

ou

$$\frac{\Delta I}{I_0}(\psi) + 1 = \frac{2}{F} \exp \left(- \frac{W(\psi)}{kT} \right)$$

avec $\sin \psi \neq 0$.

Soient ψ_1 et ψ_2 deux angles distincts d'orientation des particules. Considérons la quantité A définie de la manière suivante :

$$A = \frac{\frac{\Delta I}{I_0}(\psi_1) + 1}{\frac{\Delta I}{I_0}(\psi_2) + 1} = \frac{\exp\left(-\frac{W(\psi_1)}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{W(\psi_2)}{kT}\right)}$$

soit

$$\begin{aligned} \log A + \frac{\tau B^2}{2kT\mu} (K_3 \cos^2 \psi_2 + K_1 \sin^2 \psi_2) \\ = \frac{\tau B^2}{2kT\mu} (K_3 \cos^2 \psi_1 + K_1 \sin^2 \psi_1) \end{aligned}$$

ou

$$\log A + \frac{B^2 \tau}{2kT\mu} (K_3 - K_1) \cos^2 \psi_2 = \frac{B^2 \tau}{2kT\mu} (K_3 - K_1) \cos^2 \psi_1$$

donc

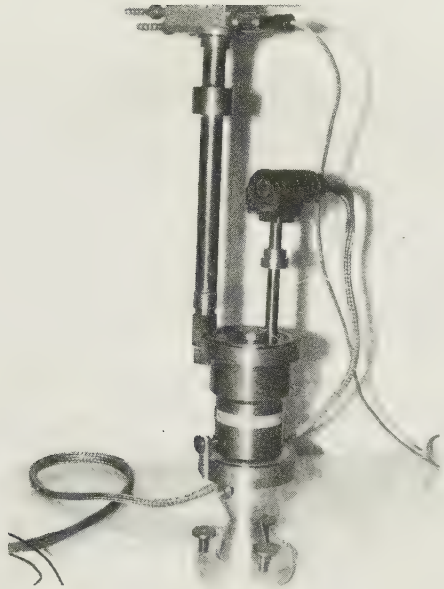
$$\frac{2kT \log A}{(\cos^2 \psi_1 - \cos^2 \psi_2)} = \frac{\tau}{\mu} B^2 (K_3 - K_1)$$

On peut calculer, à partir d'une mesure de A, $(K_3 - K_1)$ si on connaît τ ou inversement τ à partir de $(K_3 - K_1)$.

B - APPLICATION A DES SUSPENSIONS DE GRAPHITE ET AUTRES PARTICULES DE FORME LAMELLAIRE.

Nous avons réalisé un dispositif expérimental destiné à vérifier ces résultats. Etant donné que le champ magnétique nécessaire pour obtenir une orientation appréciable des particules de graphite est relativement faible (500 gauss), il nous est possible d'écarter suffisamment les pièces polaires de l'électroaimant de manière à pouvoir placer, entre elles, un appareil à diffusion de la lumière du type photogoniomètre de Wippler et Scheibling, évidemment modifié et adapté pour tenir compte de l'encombrement limité imposé et de l'effet du champ magnétique sur la cellule photomultiplicateur d'électrons. (photos 1 et 2).

Le montage est conçu de telle sorte que l'on puisse faire varier d'une part l'angle α du champ magnétique avec le faisceau incident, d'autre part



Photos N° 1 et 2

l'angle φ du faisceau diffusé avec le faisceau incident. Le principe du montage est le suivant :

— Un support en duralumin est solidement fixé à la base de l'électro-aimant au niveau de l'entrefer. Ce support comporte trois vis de réglage de l'horizontalité du système. Au centre de ce support, est encastré un roulement à billes dans lequel on fixe un axe situé à la base de la cuve cylindrique en laiton contenant du benzène (pour limiter les réflexions parasites lors de la mesure de l'intensité diffusée). Cette cuve pourra ainsi être orientée selon les différents angles α .

— A l'extérieur de la cuve est fixé, suivant une génératrice, un tube de cuivre contenant le système de lentilles et de fentes permettant la réalisation d'un faisceau incident pratiquement parallèle et dirigé verticalement vers le bas.

— La source de lumière est une lampe à surpression de mercure Philips SP 500 fixée à l'extrémité supérieure de ce tube. Un filtre Kodak Wratten isole la raie verte.

— Un ensemble de prismes rend le faisceau incident horizontal à l'intérieur de la cuve et au niveau de l'entrefer (pièces polaires tronconiques ; écart de 10 cm). Il passe alors dans la cellule qui contient la suspension.

— Diamétralement opposé au faisceau incident, un double prisme à réflexion totale dirige le faisceau à l'intérieur d'un double fond où il est absorbé par un système de chicanes.

— Le prisme à réflexion totale qui capte le faisceau diffusé est fixé au couvercle de la cuve. Le tube de cuivre qui porte à son extrémité supérieure une cavité hermétique, où est placé un photomultiplicateur, est également fixé au couvercle. Ce dernier, bien que maintenu, peut tourner autour de l'axe de la cuve permettant ainsi de faire varier l'angle φ du faisceau incident et du faisceau diffusé. La face extérieure du couvercle porte une graduation que l'on peut déplacer sous un index lié à la cuve (repérage de φ). Une autre graduation solidaire de la cuve permet le repérage de l'angle α que fait la direction du champ avec celle du faisceau incident.

— La cellule à diffusion cylindrique en verre est placée dans la cuve au travers d'un orifice pratiqué dans le couvercle. Un support adapté la maintient au niveau désiré. Un petit couvercle empêche la pénétration de la lumière extérieure.

— Un écran de feuilles de tôle préserve le photomultiplicateur et la lampe de l'action du champ magnétique. La cavité en fer doux où l'on place le photomultiplicateur augmente encore la protection. Nous avons constaté que l'application du champ ne perturbe pas le fonctionnement du photomultiplicateur, en vérifiant l'absence de variation de l'intensité diffusée par un li-
guide pur.

— Le photomultiplicateur RCA IP 21 est alimenté par une haute tension stabilisée CRC.

— La mesure se fait à l'aide d'un galvanomètre enregistreur.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

a) Suspension de graphite.

La même suspension de graphite que celle utilisée pour la détermination de n et K est placée dans la cellule à diffusion.

Etant données les valeurs relativement très différentes des susceptibilités magnétiques $K_3 = -47,46 \cdot 10^{-6}$; $K_1 = -0,68 \cdot 10^{-6}$ (22) perpendiculairement et parallèlement au plan des lamelles, celles-ci ont tendance à se placer de telle manière que leur plan contienne la direction du champ ; ce qui entraîne une variation de l'intensité diffusée. Les conditions pour que l'intensité diffusée soit maximale lors de l'application du champ sont faciles à déterminer. Soit $\vec{H}$ la direction du champ magnétique, α l'angle du vecteur $\vec{H}$ avec le vecteur $\vec{S}_0$ définissant la direction d'incidence et φ l'angle du vecteur $\vec{S}_0$ avec le vecteur $\vec{s}$ définissant la direction de diffusion. Il apparaît sur la fig. 11 que si les lamelles s'orientent de telle sorte que leur plan contienne la direction $\vec{H}$, et si l'on interprète la diffusion comme une réflexion de la lumière sur les plans des lamelles, il y aura maximum d'intensité diffusée pour $\varphi = 2(\pi - \alpha)$.

Au contraire, dès que l'angle φ s'écarte sensiblement de cette valeur, nous avons une diminution de l'intensité diffusée car le nombre de particules en position de réflexion, pour une valeur de φ différente de $2(\pi - \alpha)$, diminue.

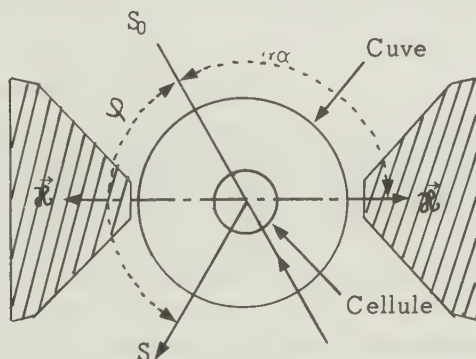


Fig. N° 11

Ainsi, nous avons tracé la courbe représentée sur la fig. 12 donnant $\Delta I/I_0$, variation relative de l'intensité diffusée lorsqu'on applique le champ magnétique, en fonction de α , pour $\varphi = 90^\circ$; 120° ; 135° . On voit que l'on a un maximum très prononcé de $\Delta I/I_0$ dans le cas où $\varphi = 120^\circ$ pour $\alpha = 120^\circ$ (l'encombrement de l'appareil ne permet pas de réaliser des angles supérieurs à 120°) et où $\varphi = 135^\circ$ pour $\alpha = 112^\circ$. Ce qui correspond bien à $\varphi = 2(\pi - \alpha)$. Par contre pour $\varphi = 90^\circ$, le maximum serait atteint pour $\alpha = 135^\circ$. D'autre part, nous voyons que les augmentations d'intensité peuvent être très fortes puisque les intensités diffusées dans certaines directions, lorsque le champ est appliqué, atteignent environ trois fois l'intensité diffusée en l'absence de champ magnétique. Cette constatation expérimentale confirme notre hypothèse de réflexion de la lumière sur les plans des particules.

Nous avons utilisé les courbes de la figure (12), relative à $\varphi = 135^\circ$ et $\varphi = 120^\circ$, qui présentent des maxima pour $\alpha = 112$ et 120° respectivement, afin d'appliquer les résultats du calcul théorique relatif aux particules diamagnétiques.

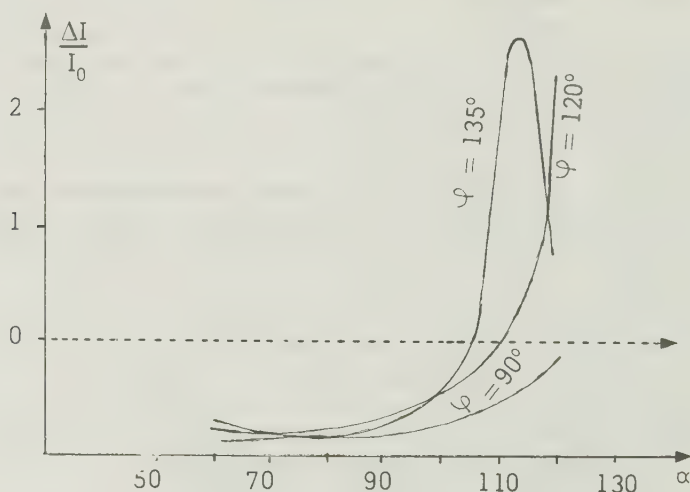


Fig. N° 12

Dans ce cas, le plan de la particule contenant la direction du champ, la normale à la particule est perpendiculaire au champ et on a donc $\psi_1 = 90^\circ$ pour les maxima des courbes.

On considère ensuite la position qui donne $\frac{\Delta I}{I_0}(\psi_2) = 0$ pour laquelle on a $\alpha = 102^\circ$ ou $\alpha = 110^\circ$, φ étant toujours égal à 135° ou 120° . On a donc $\psi_2 = 80^\circ$. Les courbes de la fig. (12) correspondent à un champ de 600 gauss ; on obtient, en appliquant la dernière formule de la page 20 :

$$\tau(K_3 - K_1) = -7,2 \cdot 10^{-18} \text{ (c.g.s.)}$$

pour

$$T = 300^\circ \text{ K}$$

compte tenu des valeurs de K_3 et K_1 , nous avons donc un volume $\tau = 2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3$ représentant une moyenne pour l'ensemble des particules en suspension. Ce volume est bien de l'ordre de grandeur de celui des particules que nous observons au microscope ; elles ont alors une épaisseur voisine de $1000 \text{ \AA}$.

b) Suspensions de sulfure de molybdène.

Nous avons fait des expériences analogues avec des suspensions de sulfure de molybdène (fig. 13). Mais, dans ce cas, ne connaissant pas les susceptibilités magnétiques principales, nous ne pouvons déterminer que le $\tau(K_3 - K_1)$. Le champ magnétique ayant dans ce cas une valeur produite de 2300 gauss, nous obtenons :

$$\tau(K_3 - K_1) = -2,7 \cdot 10^{-20}$$

Cette valeur est environ 300 fois plus petite que celle correspondant au graphite. Des observations au microscope montrent que le volume moyen de ces particules est pratiquement le même que celui des particules de graphite. Nous en déduisons que la différence des susceptibilités magnétiques principales est environ 300 fois plus faible que pour le graphite.

c) Suspensions de pyrocarbone.

À l'aide des mêmes techniques de préparation et de mesures que celles utilisées pour les suspensions de graphite, nous avons étudié des suspensions de particules de pyrocarbone de dimension similaire à celles des particules de graphite. Les surfaces des lamelles, dans ce cas, présentent un aspect granulaire ou bosselé qui perturbe considérablement la mesure des indices n et K . Ceci interdit, même, de donner une valeur correcte de ces indices à l'aide de la "diffusion" de lumière.

Ces perturbations dues à la surface imparfaitement plane des particules de pyrocarbone sont mises en évidence par l'étude des suspensions placées dans un champ magnétique.

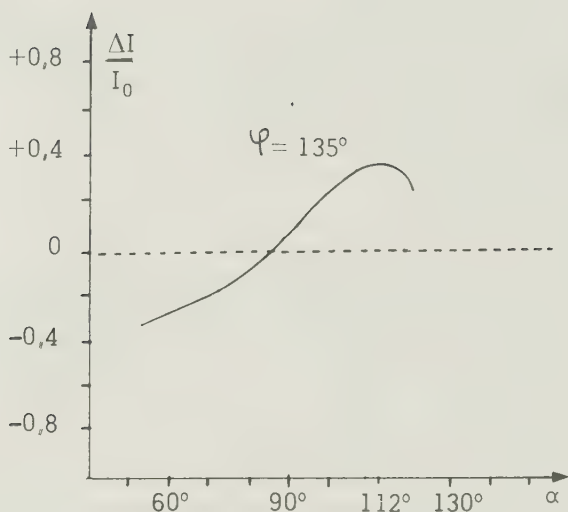


Fig. N° 13

En effet, le pic de $\Delta I/I_0$ n'est plus, pour les pyrocarbones, aussi prononcé et étroit que celui correspondant au graphite. L'état de surface rend la réflexion moins "sélective" quant à l'angle de réflexion ou de "diffusion".

Une surface plane réfléchit la lumière venant d'une direction, dans une seule direction bien précise alors qu'une surface irrégulière, bien que réfléchissant dans une direction déterminée, élargit, par diffusion, le faisceau réfléchi. Et c'est bien le phénomène que l'on constate avec les suspensions de pyrocarbone lorsqu'on les oriente dans un champ magnétique ; même s'il y a saturation en orientation, la largeur du pic de réflexion (grandeur de l'arc de circonférence au voisinage de la direction de réflexion principale où l'intensité réfléchie reste importante) est nettement supérieure à celle qui correspond aux suspensions de graphite naturel. Plus la surface est irrégulière, plus le pic de réflexion est large ou, si l'on préfère, moins la réflexion est sélective (23).

Les figures (14) et (15) montrent les courbes $\Delta I/I_0$ correspondant à des suspensions de graphite et de pyrocarbone étudiées dans les mêmes conditions.

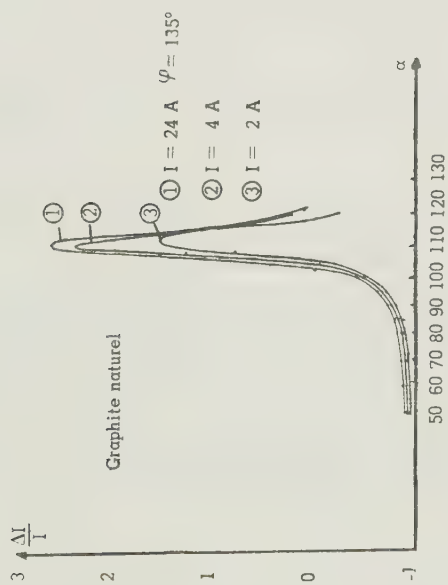


Fig. N° 14

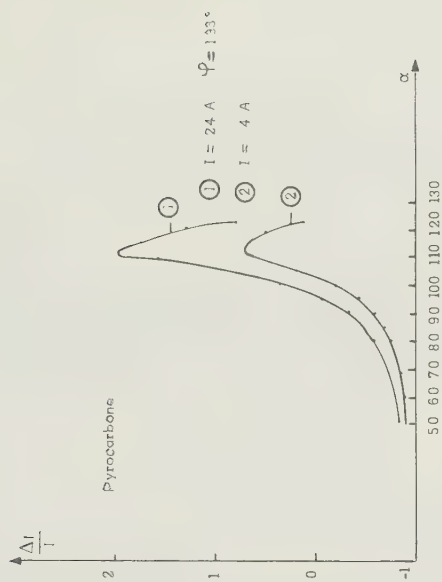


Fig. N° 15

L'intensité donnée en ampères est celle du courant qui passe dans les bobines de l'électroaimant. Elle est directement proportionnelle au champ appliqué.

On constate aisément la rapide saturation en orientation des lamelles de graphite et les différences entre les pics de réflexion correspondant aux deux substances étudiées. Il y a là, nous semble-t-il, une indication intéressante sur les irrégularités de surface des particules de pyrocarbone. Une étude systématique devrait permettre de définir plus précisément ces irrégularités et offrir un moyen de différencier les diverses variétés de pyrocarbone.

IV - CONCLUSION.

Nous avons montré que l'on peut, dans certains cas, interpréter la diffusion de la lumière par des suspensions de très petites particules absorbantes de forme lamellaire comme une réflexion de la lumière sur ces lamelles. Nous avons déterminé ainsi, pour des particules de graphite et de sulfure de molybdène, les indices d'absorption et de réfraction de ces substances.

Nos mesures d'indices, pour le graphite, sont en bon accord avec les déterminations effectuées par d'autres auteurs à l'aide de techniques expérimentales généralement délicates à utiliser.

Nous avons utilisé cette interprétation de la diffusion de la lumière pour l'étude de l'orientation, dans un champ magnétique uniforme, de ces mêmes particules qui présentent une forte anisotropie de susceptibilité magnétique.

Nous avons pu, ainsi, montrer ou plutôt confirmer que cette façon de considérer la diffusion de la lumière comme une réflexion sur les plans des petites particules de forme lamellaire est correcte.

De plus, nous déterminons, par l'effet d'orientation dans le champ magnétique, le facteur $\tau(K_3 - K_1)$ caractéristique des particules en suspension ; où K_3 , K_1 sont les susceptibilités principales et τ le volume moyen de ces particules.

L'étude par diffusion de la lumière dans un champ magnétique nous a permis aussi de rendre compte qualitativement des irrégularités de surface que présentent des particules de pyrocarbone.

DEUXIEME PARTIE

I - INTRODUCTION.

La production de noir de carbone, lors de la combustion incomplète d'hydrocarbures, est connue depuis fort longtemps. Aujourd'hui, certains procédés techniques permettent la production, à un niveau industriel, du noir de carbone qui entre dans la préparation de pigments, encres, vernis ; ses propriétés renforçantes sont largement utilisées pour la confection des pneumatiques.

Toutefois, l'étude fondamentale de ce corps ne s'est développée que depuis quelques années avec surtout les possibilités qu'offre le microscope électronique.

Il est bien connu, que le noir de carbone est formé de petites sphères dont le diamètre varie de 100 à 2 000 Å°, elles-mêmes constituées par une agglomération de microcristallites de graphite entourées de carbone amorphe. La microscopie électronique montre ces petites sphères élémentaires de noir associées entre elles en chaînes ou agrégats complexes. Le problème s'est posé, dans le cadre des études entreprises sur le renforcement du caoutchouc, de savoir si les sphères élémentaires de noir sont normalement isolées et si le séchage des préparations, nécessaire avant l'observation au microscope électronique, n'est pas responsable des agrégats que l'on remarque sur les clichés. Pour progresser dans la solution de ce problème, il faut utiliser un certain nombre de techniques de mesures physiques évidemment différentes de la microscopie électronique.

La diffusion de la lumière est l'une de ces techniques. Elle offre la possibilité de déterminer les dimensions des particules de noir de carbone sans qu'il soit nécessaire de les prélever de la flamme où elles sont produites. Ainsi, en principe, il s'agit d'éclairer, par un faisceau de forte intensité, une région de la flamme résultant de la combustion d'un hydrocarbure, et de déterminer la répartition de la lumière diffusée selon les différentes directions. Bien que cette technique présente encore des difficultés, c'est une des premières qui ait été utilisée. Ce qui fait son principal intérêt est qu'elle présente un moyen de comprendre le mécanisme de formation du noir dans la flamme même et, par la suite, donnera la possibilité de contrôler cette formation.

Ainsi, dès 1919, H. Senftleben et E. Benedict (11) ont mesuré l'intensité diffusée par des particules de noir de carbone formées dans la flamme d'une lampe de Hefner. En supposant les sphères de noir isolées, ils ont vérifié que la théorie de Mie (24) (diffusion de la lumière par une sphère

conductrice) peut s'appliquer à l'étude du noir de carbone et donner la dimension des sphères élémentaires - dans le cas de la combustion d'acétate d'amyle, ils déterminèrent un diamètre de $1\,750\text{ \AA}$ -

Depuis, des travaux continuant ceux de H. Senftleben et E. Benedict ont été repris par Erickson (12) et Dalzell (13) aux USA. Ces travaux montrent, parmi d'autres résultats, que les dimensions déterminées à partir de la diffusion de la lumière par le noir dans une flamme ne sont pas celles des sphères élémentaires mais plutôt les dimensions des sphères équivalentes aux agrégats constitués par l'association de sphères élémentaires. Ainsi, des diamètres de particules de l'ordre de $1\,400\text{ \AA}$ correspondent, en fait, à des agrégats de sphères élémentaires dont le diamètre moyen est de l'ordre de $250\text{ \AA}$; ce résultat est obtenu par l'observation des clichés de microscopie électronique faits sur des prélèvements réalisés dans la flamme. Erickson a vérifié qu'il en est de même pour les déterminations de H. Senftleben et E. Benedict et, dans ce cas, les particules élémentaires ont, en fait, un diamètre de $400\text{ \AA}$ au lieu de $1\,750\text{ \AA}$.

Notre présent travail consiste à étudier par diffusion de la lumière, des suspensions dans de l'eau de noir de carbone oxydé dont les sphères élémentaires ont des diamètres inférieurs à $300\text{ \AA}$. La détermination des diamètres des sphères élémentaires est faite par microscopie électronique et, nos mesures, réalisées à l'aide d'un appareil à diffusion de la lumière déjà mis au point (photogoniodyffusomètre Sofica de Wippler et Scheibling), nous induisent à penser que le noir de carbone se présente sous forme de chaînes ou agrégats de sphères. L'avantage essentiel des mesures de diffusion de la lumière faites sur des noirs en suspension dans un liquide, provient de ce que l'on peut utiliser, en les modifiant légèrement, la théorie et la technique expérimentale déjà largement utilisées et développées pour l'étude des solutions macromoléculaires.

Nous pouvons ainsi déterminer "les masses moléculaires moyennes" des chaînes de noir de carbone ainsi que leur rayon de giration moyen.

Pour utiliser, ainsi que nous l'avons fait, la technique et la théorie de la diffusion de la lumière, il nous faut introduire certaines hypothèses plus ou moins fondées en théorie. Comme il n'a pas été possible, jusqu'à présent, d'aborder une étude fondamentale sur la diffusion de la lumière par des agrégats de particules absorbantes, nous essayons de montrer la validité de nos hypothèses en confrontant les résultats auxquels elles nous permettent de parvenir, avec ceux obtenus par d'autres techniques expérimentales (sédimentation, viscosité, microscopie électronique).

A - DIFFUSION DE RAYLEIGH.

La diffusion de la lumière par des particules de dimension petite par rapport à la longueur d'onde λ de la lumière incidente ($< \frac{\lambda}{20}$) a été traitée en 1881 par Lord Rayleigh (25) dans le cadre de la théorie de l'électromagnétisme de Maxwell.

Il a montré que l'on pouvait considérer chaque particule diffusante comme un dipôle élémentaire de Hertz de moment $\vec{p}$; on déduit du champ $\vec{E}$, rayonné par ce dernier à une distance r , grande par rapport à la longueur d'onde λ , l'expression de l'intensité diffusée selon une direction faisant un angle θ avec la direction de propagation du champ incident E .

Ainsi pour une onde incidente polarisée, on a :

$$\vec{E}' = \frac{1}{C^2 r} \frac{\partial^2 \vec{p}}{\partial t^2} \sin \gamma$$

où $\vec{p} = |\alpha| \vec{E}$ et γ l'angle de $\vec{p}$ et de la direction d'observation.

Pour un champ incident sinusoïdal $E = E_0 \sin 2 \pi \nu t$

nous aurons :

$$\vec{E}' = \frac{4 \pi^2}{r \lambda^2} \alpha \vec{E} \sin \gamma$$

Soit pour l'intensité rayonnée :

$$i = \frac{16 \pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 \xi \sin^2 \gamma$$

où ξ est l'éclairement incident $= KE^2$ (en effet $i = r^2 KR^2$) ; K : une constante
Pour une onde polarisée verticalement (avec $\gamma = 90^\circ$)

$$i = \frac{16 \pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 \xi$$

et pour une onde polarisée horizontalement :

$$i = \frac{16 \pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 \xi \cos^2 \theta$$

Pour la lumière naturelle, on décompose la vibration incidente en deux vibrations ; l'une polarisée horizontalement, l'autre verticalement et leur éclairement est égal à la moitié de l'éclairement incident. On a alors :

$$i = \frac{8 \pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 \xi (1 + \cos^2 \theta)$$

Si l'on suppose qu'il y a N particules dans le volume diffusant et que l'on admet qu'elles sont suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'il n'y ait aucune corrélation entre les champs rayonnés par deux particules distinctes, l'intensité diffusée selon la direction θ par N particules sera N fois celle diffusée par l'une d'entre elles, soit (lumière naturelle).

$$I(\theta) = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} \alpha^2 N \xi (1 + \cos^2 \theta)$$

Dans ce cas, la répartition de la lumière diffusée est symétrique par rapport à la direction $\theta = 90^\circ$; le facteur de dissymétrie $Z = I(45^\circ)/I(135^\circ)$ est égal à 1.

On montre aussi qu'il est possible d'obtenir la masse moléculaire M des particules diffusantes en explicitant le terme α^2 en fonction de l'indice de réfraction de la solution et de la concentration c. On obtient alors la relation ;

$$\left[\frac{Kc}{I(\theta)} \right]_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \theta \rightarrow 0}} = \frac{1}{M} \quad \text{où } K \text{ est une constante.}$$

Lorsque la particule diffusante est de dimension comparable à la longueur d'onde de la lumière incidente, il n'est plus possible de l'assimiler à un dipôle élémentaire. On peut alors considérer la particule comme constituée d'un grand nombre de dipôles et on calcule les interférences entre les vibrations rayonnées par les différents dipôles élémentaires. Il en résulte une dissymétrie dans la répartition de la lumière diffusée ; on observe plus de lumière diffusée vers l'avant ($\theta < 90^\circ$) que vers l'arrière car, lorsque $\theta \rightarrow 0$, la différence de marche entre les vibrations diffusées par deux dipôles voisins tend vers 0 et il n'y a plus interférence. Ainsi, il est possible d'appliquer les relations correspondantes aux particules de dimension petite par rapport à la longueur d'onde à condition, toutefois, de les appliquer pour l'intensité diffusée à angle nul, intensité que l'on obtient par extrapolation.

Mais la variation en fonction de l'angle θ de l'intensité de la lumière diffusée, ne dépend alors que des positions relatives des centres diffusants d'une même particule, c'est-à-dire de sa forme géométrique. Remarquons qu'il en est ainsi quand le champ électrique de l'onde lumineuse incidente n'est pas trop perturbé lors de son passage à travers la particule diffusante.

Divers auteurs ont montré que ces calculs sont valables tant que l'indice relatif de la particule par rapport à celui du solvant ne dépasse pas 1,2.

Ces considérations relatives à la variation en fonction de l'angle θ de l'intensité de la lumière diffusée seront d'autant plus justifiées que la particule diffusante est moins compacte. Dans ce cas, en effet, les divers centres diffusants sont plus dissociés et l'onde incidente est moins déformée lors de son passage dans la particule. De plus, si les particules sont suffisamment isolées (faible concentration) pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre elles

qui se traduiraient par des phénomènes de diffusions multiples, l'intensité diffusée par N_1 particules identiques est N_1 fois celle diffusée par l'une d'entre elles.

Dans ces conditions, l'intensité diffusée selon une direction θ par une particule dans une position donnée est (26) :

$$I(\theta) = \sum_J^N \sum_K^N f_J f_K \cos(h r_{JK} \cos \varphi_{JK})$$

où N est le nombre de centres diffusants, f_J et f_K les amplitudes des vibrations diffusées par les centres j et k séparés par la distance r_{JK} , $h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2$ et $\varphi_{JK} = (\vec{r}_{JK}, \vec{\sigma})$ où $\vec{\sigma}$ est le vecteur $(\vec{S}_0 - \vec{S})$ porté par la bissectrice extérieure de l'angle formé par les directions du faisceau incident $\vec{S}_0$ et diffusé $\vec{S}$.
Si l'on suppose que tous les centres diffusants sont identiques, il vient :

$$I(\theta) = f^2 \sum_J^N \sum_K^N \cos(h r_{JK} \cos \varphi_{JK})$$

et pour $\theta = 0$, c'est-à-dire $h = 0$, on a :

$$I(0) = f^2 \sum_J^N \sum_K^N 1 = f^2 N^2$$

on peut alors écrire, en utilisant l'expression de $I(0)$:

$$I(\theta) = I(0) P(\theta) = f^2 N^2 P(\theta)$$

où $P(\theta)$ est un facteur de correction qui rend compte des interférences et, par définition, $P(\theta)$ tend vers 1 pour $\theta \rightarrow 0$.

La forme générale du facteur $P(\theta)$ a été déterminée par Debye qui a traité le problème d'interférence de manière similaire à celui de la diffraction des rayons X.

$$\text{On a alors } P(\theta) = \left\langle \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\sin h r_{ij}}{h r_{ij}} \right\rangle$$

On prend la valeur moyenne car, dans le cas le plus général, la particule peut avoir diverses configurations.

Il est ensuite possible de déterminer pour certaines formes particulières de particules (bâtonnet, sphère, chaîne gaussienne) une expression explicite de $P(\theta)$. Par exemple, pour la chaîne gaussienne définie par la probabilité $W(r)$ de trouver un élément à la distance r de l'origine prise en un point quelconque de la chaîne, on a, pour l'expression de $W(r)$:

$$W(r) = \left(\frac{3}{2\pi L^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{r^2}{L^2}\right)$$

$\overline{L^2}$: écart quadratique moyen des extrémités de la chaîne.

$$P(\theta) = \frac{2}{h^2 b^2 N} (-1 + u + e^{-u})$$

avec $u = \frac{u^2}{h^2 b^2 N}$; N : nombre de chaînons, b : dimension d'un chaînon et

$$h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2$$

De plus, on montre qu'au voisinage de $\theta = 0$, et quelle que soit la forme des particules diffusantes, on a :

$$P(\theta) = 1 - \frac{h^2 \overline{\rho^2}}{3} + \dots$$

$\overline{\rho^2}$ est le carré moyen du rayon de giration défini par l'expression $\overline{\rho^2} = \frac{\sum m_i \overline{\rho_i^2}}{\sum m_i}$

où $\overline{\rho_i}$ est la distance au centre de gravité du point matériel M_i de masse m_i . La pente à l'origine de la courbe $P(\theta) = I(\theta)/I(0)$ en fonction de h^2 permettra, ainsi, d'obtenir la valeur du rayon de giration des particules étudiées.

On utilise plus fréquemment l'expression :

$$P^{-1}(\theta) = 1 + h^2 \frac{\overline{\rho^2}}{3} + \dots$$

où le terme $(h^2 \overline{\rho^2})^2$ a moins d'importance que dans $P(\theta)$. En explicitant f^2 en fonction de l'indice de réfraction de la solution et de la concentration puis, en extrapolant à $\theta \rightarrow 0$ et $c \rightarrow 0$, on détermine la masse moléculaire des particules diffusantes par une relation de la forme :

$$\left[\frac{Kc}{I} \right]_{\theta \rightarrow 0}^{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M} \quad \text{où}$$

K est une constante. Si les particules diffusantes sont polydispersées, on obtient ainsi la masse moléculaire moyenne en poids :

$$M_p = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i}$$

c_i : concentration de la fraction de masse moléculaire M_i .

B - INDICE DE REFRACTION DU NOIR DE CARBONE.

Pour entreprendre l'étude par diffusion de la lumière du noir de carbone, il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction de ce corps. Les seules déterminations d'indice du noir dont nous disposons actuellement sont celles effectuées par Senftleben et Benedict (27). Ils déterminèrent, par des mesures de réflexion de la lumière sur une surface polie de carbone amorphe à la température ambiante, la série des valeurs suivantes :

λ	$\hat{n}$
4360 Å	1,90 - i 0,68
4920	1,94 - i 0,66
5460	1,96 - i 0,66
5780	1,97 - i 0,65
6230	2,00 - i 0,66

Comme il est normal, pour une substance absorbante, l'indice de réfraction du noir est un indice complexe $\hat{n} = n(1 - iK)$ qui rend compte à la fois, par sa partie réelle n , du rapport des vitesses de la lumière dans le vide et dans la substance et, par sa partie imaginaire nK , de l'absorption de lumière. nK est appelé constante d'absorption, K étant l'indice d'absorption. Le coefficient d'absorption χ défini par l'expression $I = I_0 e^{-\chi D}$ où I_0 est l'intensité incidente, I l'intensité à l'intérieur de la substance absorbante à une distance D de la surface. Le coefficient d'absorption est relié à la constante d'absorption par la relation :

$$\chi = \frac{4\pi nK}{\lambda_0} = \frac{4\pi K}{\lambda}$$

λ_0 longueur d'onde dans le vide, λ longueur d'onde dans la substance absorbante : $\lambda = \lambda_0/n$.

C'est-à-dire que l'intensité incidente est réduite à $1/e$ de sa valeur initiale après un parcours $D = \lambda/4\pi K$ dans le milieu absorbant.

De plus, on peut relier les valeurs de n et K à la constante diélectrique ϵ , à la perméabilité magnétique μ , à la conductivité σ et à la fréquence angulaire ou pulsation ω :

$$\hat{n}^2 = \mu\epsilon = \mu\left(\epsilon + i\frac{4\pi\sigma}{\omega}\right)$$

mais
$$\hat{n}^2 = n^2(1 - 2iK - K^2)$$

soit
$$\begin{aligned} \hat{n}^2(1 - K^2) &= \mu\epsilon \\ -n^2K &= \frac{2\pi\sigma}{\omega} \end{aligned}$$

Les valeurs des indices de réfraction et d'absorption du noir sont trop élevées pour que l'on puisse, dans le cadre d'une étude de cette substance par diffusion de la lumière, appliquer la théorie de Lord Rayleigh ou l'approximation de Debye - Gans. Il nous faut, dans une certaine mesure, utiliser la théorie de Mie dont nous allons rappeler quelques résultats essentiels.

C -THEORIE DE MIE.

La solution complète du problème de la diffusion d'une onde plane, monochromatique, par une sphère homogène de diamètre et d'indice quelconques, a été obtenue en 1908 par G. Mie (24) sur la base de la théorie électromagnétique de la lumière.

La solution de Mie peut évidemment s'appliquer à un ensemble de sphères de même diamètre et de même indice de réfraction, à condition toutefois, que l'on puisse considérer ces sphères isolées les unes des autres et distribuées au hasard dans le volume diffusant. Dans ces conditions, en effet, l'intensité diffusée par l'ensemble de N sphères est N fois l'intensité diffusée par l'une d'entre elles. C'est dans ce cadre que se font des études sur les suspensions colloïdales, les poussières et brouillards atmosphériques, les particules interstellaires.

M. Born donne un exposé complet de la théorie de Mie dans son livre "Optik" (28) et Van de Hulst (2) dans "Light Scattering by small Particules" détermine, après un exposé simplifié, différentes méthodes d'utilisation de la théorie.

Nous ne reproduirons ici, parmi les expressions des résultats obtenus à partir de la théorie de Mie, que celles dont nous avons fait usage au cours de notre étude des noirs de carbone.

a) Comme on ne s'intéresse qu'aux valeurs relatives de l'intensité, cette dernière peut être définie par le carré de l'amplitude du champ électrique. A une distance r, grande devant la longueur d'onde λ , on a les expressions suivantes :

$$I_{\parallel} = \frac{\lambda^{(1)2}}{4\pi^2 r^2} \left| \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l ({}^e B_l P_l^{(1)'}(\cos\theta) \sin\theta - {}^m B_l \frac{P_l^{(1)}(\cos\theta)}{\sin\theta}) \right|^2$$

$$I_{\perp} = \frac{\lambda^{(1)2}}{4\pi^2 r^2} \left| \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l ({}^e B_l \frac{P_l^{(1)}(\cos\theta)}{\sin\theta} - {}^m B_l P_l^{(1)'}(\cos\theta) \sin\theta) \right|^2$$

où $\lambda^{(1)}$ est la longueur d'onde de la lumière dans le milieu extérieur à la sphère

$$\text{Pour } q = \frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1 \quad \text{on a :}$$

$${}^e B_l \approx i^l \frac{q^{2l+1}}{l^2 [1.3.5... (2l-1)]^2} \frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + \frac{l+1}{l}}$$

$${}^m B_l \approx i^l \frac{q^{2l+3}}{l(l+1)(2l+1)(2l+3)[1.3.5...(2l-1)]^2} (\hat{n}^2 - 1)$$

$P_l(\cos \theta)$ sont les polynômes de Legendre en $\cos \theta$

$P_l^{(m)}(\cos \theta)$ sont les polynômes associés de Legendre tels que :

$$P_l^{(m)}(\cos \theta) = (\sin \theta)^m \frac{d^m P_l(\cos \theta)}{d(\cos \theta)^m}$$

ici, on n'aura besoin que de $P_l^{(1)}$ et $P_l^{(1) '}$ dérivée, par rapport à $\cos \theta$, de $P_l^{(1)}$.

De plus, on a les relations utiles par la suite :

$$P_1(\cos \theta) = \cos \theta, P_1^{(1)}(\cos \theta) = \sin \theta, P_1^{(1) '}(\cos \theta) = -\frac{\cos \theta}{\sin \theta} = -\cotg \theta$$

Ces expressions de l'intensité diffusée correspondent respectivement à une onde plane incidente dont le champ électrique est d'une part, parallèle au plan d'incidence et d'autre part, perpendiculaire à ce plan. Le champ électrique de l'onde incidente est pris égal à l'unité.

Si le rayon de la sphère est suffisamment petit pour que l'on puisse négliger q^2 devant l'unité, seul le premier terme ${}^e B_1$ est nécessaire pour rendre correctement compte de l'intensité diffusée. On a alors :

$${}^e B_1 = i \left(\frac{2\pi\alpha}{\lambda} \right)^3 \epsilon_e \frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2}$$

et l'intensité diffusée est équivalente à celle que diffuse un dipôle électrique élémentaire de moment

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha^3 \epsilon_e \left| \frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} \right| \vec{E} ; \quad \epsilon_e \text{ constante diélectrique du milieu extérieur}$$

c'est-à-dire

$$I_{\parallel} = \frac{16\pi^4}{r^2 \lambda^4} \alpha^2 \cos^2 \theta E^2$$

$$I_{\perp} = \frac{16\pi^4}{r^2 \lambda^4} \alpha^2 E^2$$

ou, en lumière naturelle :

$$I(\theta) = \frac{1}{2} (I_{\parallel} + I_{\perp}) = \frac{8\pi^4}{r^2 \lambda^4} \alpha^2 (1 + \cos^2 \theta) E^2$$

on a ainsi une diffusion de Rayleigh car I est proportionnel à $1/\lambda^4$.

Dans ce cas, la répartition de l'intensité diffusée est symétrique par rapport à une direction perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau incident ($\theta = 90^\circ$) ; le coefficient de dissymétrie $Z = I(45^\circ)/I(135^\circ)$ est égal à 1.

Si le rayon de la sphère diffusante augmente, il y aura plus de lumière diffusée vers l'avant que vers l'arrière ; Z est alors supérieur à 1 (effet Mie). Lorsque q est supérieur à l'unité, c'est-à-dire pour un diamètre $2a > \lambda/\pi$ il apparaît une série de maxima et de minima irréguliers dans l'intensité diffusée.

b) Polarisation de la lumière diffusée.

Il résulte de la théorie de Mie qu'une sphère isolée ne dépolarise pas la lumière incidente polarisée perpendiculairement ou parallèlement au plan d'incidence.

Pour la lumière incidente naturelle, on définit le degré de polarisation de la lumière diffusée par le facteur :

$$Q(\theta) = \left| \frac{I_{\perp} - I_{\parallel}}{I_{\perp} + I_{\parallel}} \right|$$

Si q tend vers 0, la courbe $Q(\theta)$ est symétrique par rapport à $\theta = 90^\circ$ et présente un maximum pour cette valeur de θ ; $Q(90^\circ) = 1$, la polarisation est complète. Dans ce cas, qui correspond à la diffusion de Rayleigh, on a :

$$Q(\theta) = \frac{\sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}$$

Lorsque le rayon de la sphère augmente jusqu'à $a = \lambda/\pi$, le maximum de $Q(\theta)$ se déplace. Ce déplacement s'effectue vers les θ plus grands pour les sphères diélectriques et vers les θ plus petits pour des sphères absorbantes. Si l'on augmente davantage encore le rayon de la sphère, il apparaît des séries irrégulières de maxima de polarisation. Donc, pour $q < 1$ et $\theta = 90^\circ$, la lumière diffusée est presque complètement polarisée avec son vecteur champ électrique perpendiculaire au plan d'observation. Pour des plus grandes valeurs de q , ce n'est plus le cas et le comportement devient irrégulier au fur et à mesure que q augmente.

II - DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR DES SUSPENSIONS DE NOIRS DE CARBONE.

Notre étude porte sur des suspensions dans un liquide (eau en général) de sphères de noir de carbone oxydé, de petite dimension par rapport à la longueur d'onde du faisceau incident -50 à 200 Å de rayon selon les échantillons, pour une longueur d'onde $\lambda_0 = 5460 \text{ Å}$; les rayons sont déterminés par microscopie électronique. Ces conditions, particulièrement favorables, nous autorisent à ne considérer que le premier terme dipolaire de la série de Mie comme solution approchée du problème de diffusion de la lumière. C'est-à-dire que nous admettons que le moment induit $\vec{P}$ par le champ électrique $\vec{E}$ de l'onde lumineuse incidente dans une sphère de noir de carbone est :

$$\vec{P} = \alpha^3 \epsilon_e \left| \frac{\hat{n}_r^2 - 1}{\hat{n}_r^2 + 2} \right| \vec{E} = \alpha \vec{E}$$

où α est le rayon de la sphère, ϵ_e la constante diélectrique du milieu extérieur, $\hat{n}_r$ l'indice complexe relatif au milieu extérieur de la particule absorbante :

$\hat{n}_r = \frac{\hat{n}}{n_e}$, n_e indice de réfraction du milieu extérieur et nous prenons pour le noir de carbone $\hat{n} = 1,96 - i 0,66$.

L'intensité $I(\theta)$ diffusée selon la direction faisant un angle θ avec la direction d'incidence par N particules isolées les unes des autres est alors :

$$I(\theta) = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4} N \alpha^6 \epsilon_e^2 \left| \frac{\hat{n}_r^2 - 1}{\hat{n}_r^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \theta) \xi$$

où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide ;

N : le nombre de particules par unité de volume ;

ξ : l'éclairement produit par le faisceau incident sur un plan perpendiculaire à la direction de propagation.

Donc, étant données les conditions posées sur les valeurs relatives du rayon des sphères diffusantes et de la longueur d'onde de la lumière utilisée, l'intensité diffusée devrait être la même selon toutes les directions si l'on fait abstraction du facteur de polarisation $(1 + \cos^2 \theta)$ c'est-à-dire que le coefficient de dissymétrie $Z = I(45^\circ)/I(135^\circ)$ devrait être égal à 1. Or nos mesures effectuées sur des suspensions dans l'eau de noir de carbone oxydé (*), dont les sphères ont un rayon de l'ordre de 100 Å, montrent une forte dissymétrie $Z \neq 1$.

(*) Nous tenons à remercier le Professeur J.B. Donnet de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse qui nous a aimablement fourni tous les échantillons de noir de carbone étudiés.

Pour expliquer cette valeur élevée de Z , nous supposons l'existence, dans la suspension, d'agrégats de sphères de noir de carbone, agrégats de dimension non négligeable par rapport à la longueur d'onde.

L'ensemble de notre étude tend à vérifier cette hypothèse. Nous cherchons, ainsi, à déterminer la "masse moléculaire" des agrégats et leur structure. Cette dernière pourra être déduite de l'étude de la fonction expérimentale $P(\theta) = I(\theta)/I(0)$ facteur d'interférence, comme cela se fait classiquement (26) pour les solutions macromoléculaires.

Ainsi, supposons les sphères de noir de carbone, toutes identiques, distribuées en agrégats que nous admettons monodispersés ; c'est-à-dire que chaque agrégat comporte N sphères. Soit N_1 le nombre d'agrégats par unité de volume.

La polarisation d'un amas est alors $N\alpha$ et l'intensité diffusée à angle nul est proportionnelle à $(N\alpha)^2$.

Pour un angle de diffusion quelconque et pour l'ensemble des N_1 , amas de N sphères chacun, l'intensité diffusée est donnée par l'expression :

$$I(\theta) = \frac{8\pi^4}{\lambda_0^4} N, N^2 \alpha^6 \epsilon^2 \left| \frac{\hat{n}_r^2 - 1}{\hat{n}_r^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \theta) P(\theta) \frac{I_B}{R_B} \left(\frac{n_B}{n_e} \right)^2$$

où l'éclairement incident $\xi = I_B / R_B$ est déterminé en faisant une mesure relative, à $\theta = 90^\circ$, avec du benzène (I_B intensité diffusée par le benzène), la constante de Rayleigh du benzène R_B étant connue ($16,3 \cdot 10^{-6}$ c.g.s.) pour la raie verte du mercure ($\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$) que nous utilisons généralement. Le rapport des carrés des indices de réfraction du benzène et du solvant, $(n_B/n_e)^2$, tient compte de la réfraction qui se produit sur les parois de la cellule de diffusion cylindrique - réfraction qui a pour effet de modifier le volume diffusant (29).

Le facteur $P(\theta)$ devrait, en toute rigueur, dépendre de l'indice de réfraction du noir pour ne pas négliger la déformation et l'absorption que subit l'onde incidente lorsqu'elle traverse la particule. En fait, nous supposons ces effets négligeables et nous admettons que la répartition géométrique des centres diffusants est largement prépondérante quant à la forme que prend la fonction $P(\theta)$. Cela revient à supposer que l'agrégat de noir est peu compact de telle sorte que toutes les sphères qui le constituent, reçoivent le même champ incident et diffusent la lumière sans être perturbées par la présence des autres sphères autrement que par les interférences qui se font dans le solvant et dont $P(\theta)$ rend totalement compte.

Nous ne pouvons pas estimer théoriquement l'ordre de grandeur de l'erreur sur les mesures que l'on introduit en négligeant ainsi la déformation et l'absorption de l'onde incidente dans l'agrégat de noir ; seule la confrontation de nos résultats avec des mesures effectuées à l'aide d'autres techniques

que la diffusion de la lumière, nous permettra de conclure sur la validité de cette hypothèse et de la méthode pratique d'étude qui en découle.

Nous allons modifier l'expression de $I(\theta)$ de façon à y introduire des grandeurs directement mesurables. Soit v le volume d'une sphère de noir de carbone ;

nous avons :

$$v = \frac{4}{3} \pi \alpha^3 \quad \text{donc} \quad \alpha^6 = \frac{9}{16} \frac{v^2}{\pi^2}$$

et

$$N_1 N^2 \alpha^6 = (N_1 N v)^2 \frac{9}{16 \pi^2} \frac{1}{N_1}$$

$N_1 N v$ représente le volume spécifique partiel du carbone dans la suspension, soit :

$$N_1 N v = c / \rho_1$$

c étant la concentration de noir de carbone en suspension ; ρ_1 la masse volumique du noir de carbone (soit $1,86 \text{ g/cm}^3$), donc :

$$N_1 N^2 \alpha^6 = \frac{c^2}{\rho_1^2} \frac{9}{16 \pi^2} \frac{1}{N_1}$$

$$\text{d'autre part : } N_1 = \frac{c}{M} N_A$$

M : masse moléculaire des agrégats

N_A : nombre d'Avogadro.

Nous avons enfin :

$$N_1 N^2 \alpha^6 = \frac{9}{16 \pi^2} \frac{c}{\rho_1^2} \frac{M}{N_A}$$

et

$$I(\theta) = \frac{9}{2} \frac{\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{c}{\rho_1^2} \frac{M}{N_A} \epsilon_e^2 \left| \frac{\hat{n}_r^2 - 1}{\hat{n}_r^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \theta) P(\theta) \frac{I_B}{R_B} \left(\frac{n_B}{n_e} \right)^2$$

Si on extrapole $I(\theta)$ pour $\theta \rightarrow 0$ et $c \rightarrow 0$, il viendra :

$$K \left[\frac{c}{I(\theta)} \right]_{\substack{\theta \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{1}{M} ; K = \frac{9 \pi^2}{2 \lambda_0^4} \frac{1}{\rho_1^2} \frac{1}{N_A} \epsilon_e^2 \left| \frac{\hat{n}_r^2 - 1}{\hat{n}_r^2 + 2} \right|^2 \frac{I_B}{R_B} \left(\frac{n_B}{n_e} \right)^2$$

abstraction faite du facteur $(1 + \cos^2 \theta)$.

A - PREPARATION DES SUSPENSIONS.

Nous avons abordé le problème de la diffusion de la lumière par des noirs de carbone en étudiant des suspensions, dans de l'eau, de noir oxydé dont le diamètre moyen, déterminé au microscope électronique est de $210 \text{ \AA}$. Ce noir est oxydé à l'acide nitrique de telle sorte que les radicaux hydrophiles fixés à sa surface le maintiennent en suspension dans l'eau. Ainsi, les préparations ne sédimentent pratiquement pas.

Pour la réalisation de suspensions à faibles concentrations, nous partons d'une suspension assez concentrée (de l'ordre de $0,6 \text{ g/100 cc}$) dont nous déterminerons la concentration par poids sec. Nous la diluons progressivement à l'aide de burettes graduées et de ballons jaugés. L'erreur sur les valeurs des concentrations n'est alors que de $0,5$ à 1% . Nous utilisons des solutions très faiblement concentrées de façon à éviter les interactions entre particules distinctes (diffusion multiple). On peut ainsi considérer ces dernières comme isolées les unes des autres. Nous évitons, ou du moins nous diminuons aussi, de cette manière, les effets dus à l'absorption de lumière dans la suspension. Nous verrons, toutefois, comment il est possible de tenir compte de cette absorption lors de l'étude systématique sur une série de six noirs H.A.F.

Nous vérifions les valeurs relatives des concentrations des différentes suspensions utilisées en mesurant leur absorption avec un spectrophotomètre Zeiss. Ces mesures se font dans la région du spectre visible pour $\lambda = 5460 \text{ \AA}$, partie du spectre qui correspond à une absorption linéaire en fonction de la concentration. (30)

B - APPAREIL ET TECHNIQUE DE MESURE.

Les mesures de diffusion de la lumière se font sur un photogoniomètre Sofica de Wippler et Scheibling (18) en lumière naturelle (lampe Philips S.P. 500), pour une longueur d'onde $\lambda = 5460 \text{ \AA}$. Nous avons placé aussi d'autres filtres pour pouvoir faire des mesures en lumière violette ($4360 \text{ \AA}$) et jaune ($5780 \text{ \AA}$).

Nous utilisons la même technique de mesure que celle généralement utilisée pour la détermination des masses moléculaires de macromolécules ; c'est-à-dire que nous déterminons le rapport $c/I(\theta)$ en fonction de c et de $(\sin^2 \theta/2)$ et nous traçons le diagramme de Zimm pour 4 ou 5 préparations de concentrations bien définies et décroissantes. Nous retranchons de l'intensité mesurée celle qui correspond à la diffusion du solvant pour ne conserver que la partie due à la diffusion des particules en suspension. L'extrapolation pour $c \rightarrow 0$ et $\theta \rightarrow 0$ donne, à une constante près, $1/M_p$, M_p étant la masse moléculaire moyenne en poids des particules diffusantes.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous avons appliqué les considérations théoriques précédemment développées à l'étude d'une suspension dans l'eau d'un noir de carbone oxydé du type Elf. (Elf. I. échantillon n° 4 de la thèse de C. Reitzer (31). La figure (16) montre le diagramme de Zimm (32) que nous avons ainsi obtenu. Les concentrations des suspensions vont de $1,80 \cdot 10^{-6}$ g/cm³ à $0,113 \cdot 10^{-6}$ g/cm³.

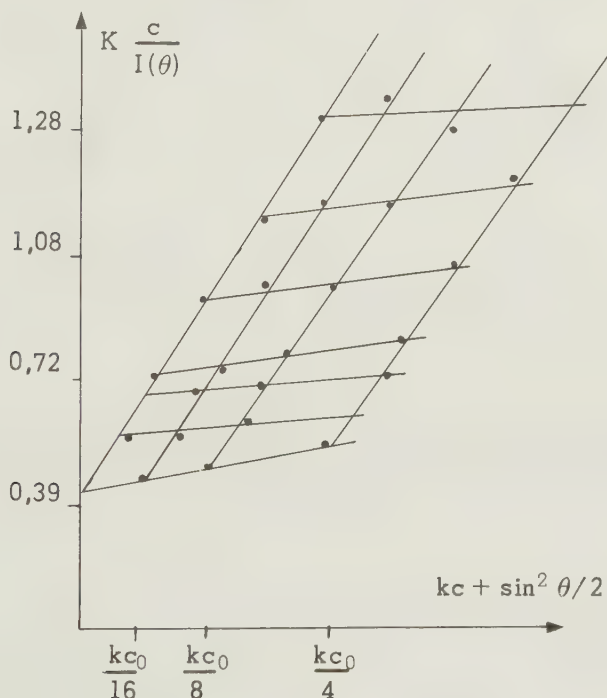


Fig. N° 16

Nous obtenons alors, avec $I_B = 2,5^*$ et $R_B = 16,3 \cdot 10^{-6}$ (c.g.s.)

$$\left[\frac{c}{I(\theta)} \right]_{\substack{\theta \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = 3,96 \cdot 10^{-9} \quad \text{et} \quad M = 0,98 \cdot 10^9 \text{ g}$$

* I_B est donné en unité arbitraire car seuls des rapports d'intensité interviennent dans les relations utilisées.

Evidemment M est une moyenne en poids car les agrégats de noir sont certainement polydispersés.

La figure (17) donne la courbe expérimentale $P^{-1}(\theta) = \frac{I(0)}{I(\theta)}$

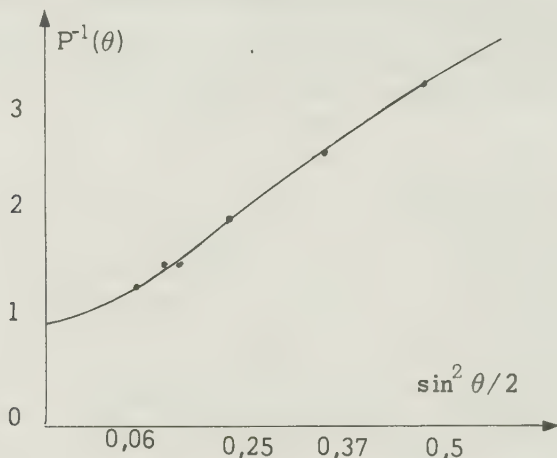


Fig. N° 17

Nous appliquons à la courbe $P^{-1}(\theta)$ la méthode d'analyse habituellement utilisée pour la détermination du rayon de giration de macromolécules en solution, c'est-à-dire que nous posons :

$$P^{-1}(\theta)_{\theta \rightarrow 0} = 1 + \frac{h^2 \bar{\rho}^2}{3} ; \quad h = \frac{4\pi}{\lambda_e} \sin \theta / 2$$

où $\bar{\rho}^2$ est le carré moyen du rayon de giration.

En déterminant la pente à l'origine de $P(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta / 2$ nous obtenons :

$$\bar{\rho}^2 = \lambda_e^2 / 14,75 ; \quad \lambda_e = \frac{\lambda_0}{n_e} = \frac{5460}{1,33} = 4100 \text{ Å}$$

Nous avons donc un rayon de giration de 1070 Å° .

Pour vérifier que la relation $P^{-1}(\theta)_{\theta \rightarrow 0} = 1 + \frac{h^2 \bar{\rho}^2}{3}$ est bien applicable dans le cas présent, nous avons tracé les courbes obtenues, avec une même suspension, pour $\text{Log} P^{-1}(\theta)$ sans extrapolation à $c \rightarrow 0$, pour trois longueurs d'onde différentes. (fig. 18)

Nous constatons que les pentes de ces courbes en fonction de $\sin^2 \theta / 2$, pour $\theta = 0$, sont dans des rapports approximativement identiques aux rapports inverses des carrés de longueurs d'onde ($\lambda_i = 4360 \text{ Å}^\circ$, $\lambda_e = 5460 \text{ Å}^\circ$ et $\lambda_j = 5780 \text{ Å}^\circ$).

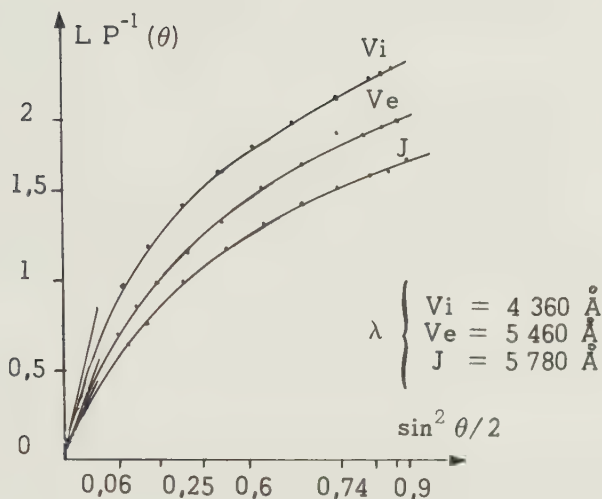


Fig. N° 18

Ainsi

$$(\lambda_i / \lambda_e)^2 = (4360 / 5460)^2 = 0,635$$

et

$$\frac{\text{Pente pour } \lambda_e}{\text{Pente pour } \lambda_i} = \frac{0,58}{0,9} = 0,645$$

et

$$(\lambda_J / \lambda_e)^2 = (5780 / 5460)^2 = 1,12$$

$$\frac{\text{Pente pour } \lambda_e}{\text{Pente pour } \lambda_J} = \frac{0,58}{0,48} = 1,21$$

Donc, au voisinage de $\theta = 0$, $P(\theta)$ varie bien comme $1/\lambda^2$.

L'écart de l'ordre de 10 % pour les mesures effectuées avec les radiations verte et jaune peut être dû, pour une bonne part, à l'imprécision sur les valeurs de la longueur d'onde. Cette imprécision est, en effet, assez forte car la lampe S.P.500 émet un spectre de bande et les filtres ne séparent qu'imparfaitement des longueurs d'ondes voisines.

Afin d'obtenir des indications supplémentaires à partir de la courbe $P(\theta)$, ce qui nous permettra d'avoir une idée sur la forme des agrégats, nous

avons tracé la courbe $P(\theta) \times \sin^2 \theta/2$ en fonction de $\sin \theta/2$. Fig. (19).

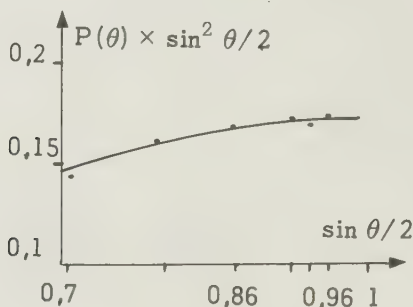


Fig. N° 19

Nous voyons que cette courbe présente une asymptote horizontale pour $\theta \rightarrow 180^\circ$; donc, la fonction $P(\theta)$ varie, pour θ grand, comme $1/\sin^2 \theta/2$. Ce dernier fait nous permet de supposer une structure en chaîne gaussienne pour les agrégats de noir de carbone.

En effet, pour une telle chaîne $P(\theta) = \frac{2}{u^2} (-1 + u + e^{-u})$ avec $u = \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \bar{\rho}^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ et pour u grand, $P^{-1}(\theta) = \frac{u^2}{2} + \frac{1}{2}$ donc $P^{-1}(\theta)$ varie comme $\sin^2 \theta/2$ pour $\theta \rightarrow 180^\circ$ et $P(\theta)$ comme $\frac{1}{\sin^2 \theta/2}$

Si nous admettons qu'un élément de la chaîne est constitué par une sphère, nous aurons les relations suivantes :

$\bar{L}^2$: écart quadratique moyen des chaînons extrêmes ;

b : longueur d'un chaînon (ici $b = 2a$) ;

N : nombre moyen de chaînons dans un agrégat,

donc : $N = 6 \bar{\rho}^2 / 4 a^2$

En introduisant cette valeur de N dans l'expression de $I(\theta)$ pour $\theta = 0$ et $\left[\frac{c}{I(\theta)} \right]_{\substack{\theta \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}}$ avec les valeurs que nous avons trouvées pour M , $\bar{\rho}^2$ et $N_1 = \frac{c}{M} N_A$ nous pouvons déduire une valeur moyenne de a .

Nous obtenons ainsi :

$$a = 1,20 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

Nous avons observé les sphères de noir de carbone de ce même échantillon au microscope électrique (photos n° 3 et 4). Les amas que nous voyons sur les clichés sont sans doute dûs, pour une bonne part, au séchage des préparations avant l'observation en microscopie électronique. Nous obtenons par mesure directe une moyenne arithmétique du rayon des sphères de noir de carbone en accord total avec celle que donne C. Reitzer soit $\alpha = 1,05 \cdot 10^{-6}$ cm. L'accord entre nos mesures de diffusion de la lumière et la microscopie électronique est tout à fait acceptable d'autant plus que la moyenne de α intervenant en diffusion de la lumière n'est pas une moyenne arithmétique, mais une moyenne complexe qui favorise les plus grandes valeurs.

D - CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC D'AUTRES TECHNIQUES DE MESURE.

1) Viscosité.

Nous avons cherché la confirmation des résultats obtenus par diffusion de la lumière en utilisant les mesures de viscosité des suspensions de ce même noir de carbone. Nous avons utilisé la viscosité intrinsèque $[\eta]$ donnée par Reitzer (31) pour appliquer la relation de Flory et Fox (44) vérifiée par des solutions de macromolécules ayant la structure de chaînes gaussiennes.

$$\text{soit} \quad [\eta] = \Phi (\bar{L}^2)^{3/2} 1/M$$

$$\text{avec} \quad \Phi = 4,291 \cdot (0,875)^3 \cdot 10^{21} \quad \text{et} \quad [\eta] = 0,072 \text{ dl/g}$$

$\bar{L}^2 = 6 \bar{r}^2$, $\bar{r}^2$ ayant la valeur du rayon de giration obtenu par diffusion de la lumière.

Nous en déduisons $M = 0,72 \cdot 10^9$ g
valeur comparable à celle obtenue par diffusion de la lumière.

2) Sédimentation.

Nous avons fait également des mesures de coefficient de sédimentation de cette suspension de noir de carbone. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une centrifugeuse Sinco modèle E avec procédé d'absorption UV (2600 Å). (Photo n° 5).

Nous constatons ainsi que le coefficient de sédimentation S varie beaucoup avec la concentration c ; S diminue quand c augmente.

Par ailleurs, nous notons que la polydispersité et surtout des mouvements de convection, aux faibles concentrations où nous travaillons, rendent les mesures difficiles. Les résultats sont entachés d'une assez forte imprécision.

D'autre part, nous utiliserons pour déterminer S_0 l'expression empirique (33) :

$$1/S = 1/S_0 + K c$$

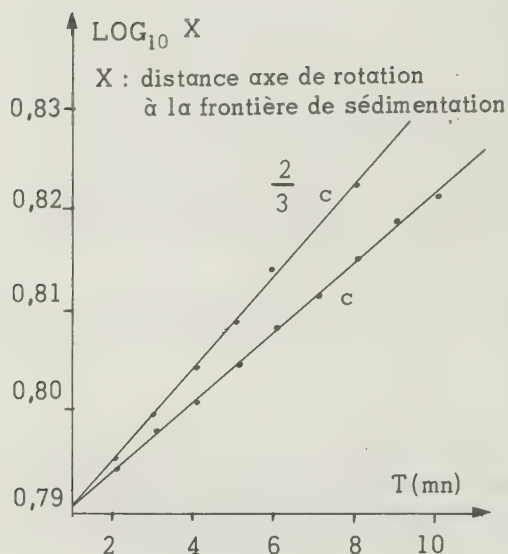


Fig. N° 20

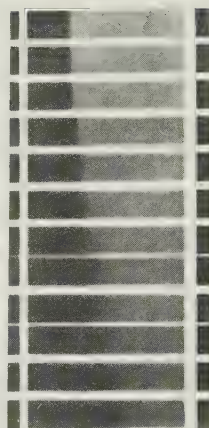


Photo N° 5

où

S_0 est le coefficient de sédimentation pour $c \rightarrow 0$;

S est le coefficient de sédimentation pour une concentration c .

(Cette relation est relativement bien vérifiée par les solutions de macromolécules en chaîne).

En faisant des mesures de S pour deux concentrations dont le rapport est bien déterminé (la figure 20 donne les courbes pour c et $\frac{2}{3} c$), nous obtenons $S_0 = 4800 \text{ s}$.

Nous avons alors (34) :

$$S = \frac{M (1 - v\rho)}{6 \pi \eta N_A \xi_f R_G}$$

η : viscosité du milieu extérieur (eau : 10^{-2} poise) ;

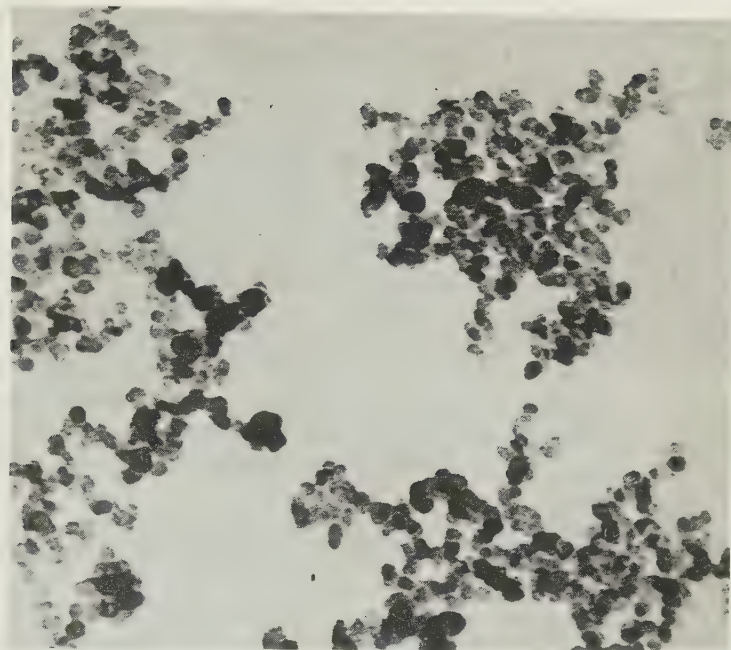
ξ_f : 0,665 ;

R_G : 1070 Å ;

v : volume spécifique ici $1/1,86 \text{ cm}^3/\text{g}$;

ρ : masse volumique du liquide extérieur (eau : 1 g/cm^3) ;

N_A : nombre d'Avogadro,



Photos n° 3 et n° 4

ainsi :

$$M = \frac{6 \pi \eta N_A R_{Gsf} S_0}{1 - \nu \rho} = \frac{6 \pi \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,665 \cdot 1,070 \cdot 10^{-5} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}}{0,46}$$

$$M = 0,86 \cdot 10^9 \text{ g}$$

Malgré la grande imprécision de ces mesures, la valeur que nous trouvons pour M reste dans l'ordre de grandeur de celle obtenue par diffusion de la lumière. Un modèle en forme de chaîne gaussienne pour les agrégats de noir de carbone permet donc d'interpréter également les résultats des mesures de sédimentation.

E - INFLUENCE DE L'ABSORPTION SUR LES MESURES DE DIFFUSION DE LA LUMIERE.

Il peut paraître surprenant qu'une méthode d'analyse par diffusion de la lumière, applicable à des solutions de particules, ne présentant pas d'absorption de lumière (diélectriques transparentes), puisse donner des résultats valables avec des suspensions de particules absorbantes. Il nous faut, à ce sujet, remarquer que l'absorption au sein même d'un agrégat de sphères de noir de carbone peut être faible ; en effet la pénétration de la lumière dans le noir de carbone est :

$$d = \frac{\lambda_0}{4\pi 0,66} = \frac{5460}{4\pi 0,66} \neq 660 \text{ Å}$$

Après un parcours de 660 Å° dans le carbone le faisceau incident I_i devient, en intensité :

$$I = I_i / e ; e = 2,718 \dots$$

Or l'épaisseur moyenne traversée, pour une sphère, est de l'ordre du rayon soit, pour notre premier échantillon 100 Å°. Après traversée d'une sphère, le faisceau incident I_i devient :

$$I = I_i e^{-(4\pi n K \cdot 100 / \lambda_0)} \neq I_i e^{-1/7}$$

donc très faiblement diminué.

Il faudrait 7 sphères à la suite l'une de l'autre pour diviser l'intensité incidente par 2,7.

Donc, si les agrégats sont, comme nous le supposons, peu compacts, l'intensité incidente est sensiblement la même pour toutes les sphères d'un

agrégat donné. Et, mise à part l'absorption globale de lumière par la suspension (celle qui existe normalement pour une solution colorée) l'absorption au sein même d'un agrégat peut être négligée dans le cadre de notre étude.

L'absorption dont il s'agit présentement n'est évidemment pas celle qui intervient, au niveau d'une sphère élémentaire ; on tient compte de cette dernière en utilisant l'indice complexe de réfraction du noir de carbone.

F - REMARQUES.

Il apparaît, en conclusion de cette partie de notre travail, qu'il est possible d'appliquer, en la modifiant quelque peu, la théorie de la diffusion de la lumière à des suspensions de noir de carbone. Il ressort de cette étude préliminaire que ces suspensions sont fortement agrégées et nous avons pu déterminer, à l'aide de la technique de diffusion de la lumière, la masse moléculaire moyenne ainsi que la dimension des agrégats.

Cette partie de notre travail avait pour but de montrer que la diffusion de la lumière permet d'obtenir un certain nombre de résultats concernant l'étude de suspensions de noir de carbone ; ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes expérimentales. Nous n'avons pas tenté d'expliquer les écarts entre les valeurs de α et M ainsi mesurés. Nous nous sommes contentés, dans un premier temps, de constater que les mesures de dimensions et de masses effectuées, à l'aide de diverses techniques sur une même suspension de noir de carbone, sont comparables. L'étude systématique d'une série de six noirs H.A. F. nous donnera l'occasion d'approfondir notre travail et de définir avec plus de précision la structure du noir de carbone.

Il nous faut souligner les raisons qui font que la chaîne gaussienne a été choisie comme modèle théorique pour représenter les agrégats de noir de carbone :

- La chaîne gaussienne constitue, parmi les modèles théoriques établis, celui qui correspond le mieux aux agrégats de noir que l'on observe par microscopie électronique.

- Les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de diverses techniques de mesures appliquées aux suspensions de noir, sont compatibles dans une très large mesure, avec ce modèle.

- Par la suite, les résultats de nos mesures seront, évidemment, différents de ceux que doit donner effectivement une chaîne gaussienne. Ces différences nous permettront, justement, d'approcher la forme réelle des agrégats en suspension.

Le modèle théorique de la chaîne gaussienne (ou, comme nous le verrons, celui de la chaîne linéaire de sphères) représente, en fait, un point de référence par rapport auquel nous tentons de déterminer la forme des agrégats de noir de carbone en suspension. C'est dans ce sens que nous serons amenés à l'utiliser dans la suite de notre étude.

III - ETUDE D'UNE SERIE DE NOIRS DE CARBONE H.A.F.

Le symbole H.A.F. est celui des noirs pour résistance à l'abrasion (High Abrasion Furnace). Ceux que nous utilisons ont été préparés par la Huber Corporation (Borger, Texas) à partir de résidus polyaromatiques de raffinage, pyrolysés dans un four chauffé à la flamme à des températures de 1500 à 1600° C.

Les sphères élémentaires des six échantillons (numérotés de 1 à 6) de noir de carbone H.A.F. de la série étudiée ont des diamètres moyens inférieurs à 300 Å. Ils sont, de plus, oxydés et peuvent être mis en suspension dans de l'eau ou d'autres solvants. Ainsi, il est possible d'appliquer la méthode de mesure des dimensions et des "masses moléculaires" définie précédemment.

A - PREPARATION DES SUSPENSIONS ET INFLUENCE DE DIVERS TRAITEMENTS.

Le noir de carbone, légèrement oxydé, est mis en suspension dans de l'eau distillée. Pour réaliser des suspensions stables, on opère un broyage à l'aide d'un moulin colloïdal (écart des meules 10 μ) ; les suspensions obtenues sont alors très stables.

Les concentrations des suspensions, après broyage, sont obtenues par poids sec et les différentes suspensions utilisées pour les mesures de diffusion de la lumière sont préparées par dilutions successives de ces suspensions initiales. Les concentrations après broyage sont de l'ordre de 0,15 g pour 100 cm³. Celles des suspensions utilisées en diffusion de la lumière sont de l'ordre de 0,05 mg pour 100 cc ; la détermination de ces concentrations est faite avec le plus de précision possible car elles interviennent dans la mesure des masses moléculaires moyennes des chaînes de noir de carbone. Lorsqu'on fait subir à une suspension connue donnée d'autres traitements (rebroyages, décantations très lentes), les corrections de concentration sont alors faites par mesures d'absorption en lumière verte ; on peut, en effet, admettre que, dans cette région du spectre, la loi du Beer-Lambert est vérifiée.

On ne dépoussière pas les suspensions comme cela se fait habituellement dans la technique de la diffusion de la lumière car la centrifugation

ou la filtration éliminerait la plus grande partie du noir de carbone. On utilise de l'eau distillée pour faire les différentes suspensions et des récipients très soigneusement nettoyés.

Le broyage colloïdal permet des mesures reproductibles sur un même échantillon. La stabilité des suspensions est grande car si on les laisse reposer pendant quelques mois, elles ne donnent des valeurs de la masse moléculaire que faiblement supérieures à celles obtenues juste après broyage (on enlève le léger dépôt).

Des broyages successifs repris sur une même suspension après des poses de plusieurs semaines, ne modifient pas la valeur de la masse moléculaire moyenne (tableau 1). Donc, une fois dispersées, les chaînes de noir de carbone légèrement oxydées, en suspension dans de l'eau, ne se réagèrent que faiblement.

TRAITEMENT		M. 10^{-9} g
H. A. F. 6	Broyé, sédimenté 2 mois	5,2
	Broyé, sédimenté 3 mois	5,5
	Rebroyé 1 ^o fois	5,4
	Rebroyé 2 ^o fois	4,7
H. A. F. 2	Broyé, sédimenté 2 mois	3,2
	Broyé, sédimenté 3 mois	2,9
	Rebroyé 1 ^o fois	3
	Rebroyé 2 ^o fois	3,1

Tableau 1

Nous avons utilisé les ultra-sons comme autre moyen de dispersion et nous avons pu faire les constatations suivantes : les ultra-sons appliqués pendant une heure à des suspensions n'ayant pas subi de broyage au préalable, ont un effet dispersif légèrement supérieur à celui du broyage colloïdal ; c'est-à-dire que les masses moléculaires moyennes obtenues après un tel traitement sont plus faibles que celles obtenues après broyage dans des proportions de l'ordre de 20 % (tableau 2). - Fréquence des ultra-sons : 20 Kc/s.

Une dispersion par ultra-sons de plus haute fréquence pendant un quart d'heure ne modifie pas sensiblement la dispersion réalisée au préalable par broyage colloïdal (tableau 3).

		HAF 1	HAF 3	HAF 6
M. 10^{-9} g	Broyé	2	5,7	5,4
	Ultra-sons	1,35	4,7	3,7

Tableau 2

		HAF 1	HAF 2	HAF 6
M. 10^{-9} g	Broyé	1,9	3	5,4
	Ultra-sons	1,7	3	5,4

Tableau 3

L'avantage essentiel de la dispersion par ultra-sons est que la concentration peut être déterminée avec plus de précision par pesée du produit sec avant dispersion.

Cet ensemble de faits confirme l'existence de la "structure" des noirs de carbone ; la "structure", caractéristique de chaque noir, n'est que faiblement modifiée par les modes de dispersion utilisés. Ceux-ci n'auraient pour effet que de briser les agrégats microscopiques et séparer les chaînes qui les composent, sans atteindre les liaisons fortes provenant d'une fusion partielle à haute température, lors de la formation du noir de carbone, entre les sphères d'une même chaîne. La taille de cette dernière, de l'ordre de $0,2 \mu$ est petite devant l'écart des meules et rend les rebroyages successifs inopérants et la dispersion par ultra-sons plus efficace que le broyage.

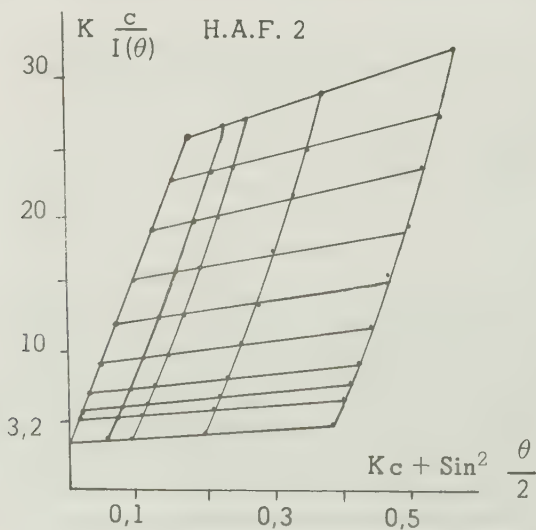
Une légère oxydation des noirs est nécessaire pour une bonne stabilité des suspensions aqueuses. Elle est aussi suffisante comme le montrent les mesures effectuées sur un échantillon oxydé à des taux différents (pourcentage en masse de carbone brûlé à l'ozone) tableau 4. L'interaction solvant-particule, habituellement estimée par la détermination du deuxième coefficient du viriel, ne varie pas pour des taux d'oxydation compris entre 0,5 % et 10 %. Il semble donc que le nombre de radicaux hydrophiles par unité de surface reste constant ; l'oxydation plus poussée n'ayant pour effet que de ronger les sphères élémentaires de noir de carbone.

Taux d'oxydation	H.A.F 1 Traitement	M. 10^{-9} g
0,4 %	Broyé	2
1,5 %	"	1,94
4,5 %	"	2,21
9,96 %	"	1,9
9,96 %	Broyé + ultra-sons	1,7

Tableau 4

**B - VALEUR DES MASSES MOLECULAIRES MOYENNES ET CLASSEMENT
DES NOIRS H.A.F.**

Comme il a été dit précédemment, nous avons tracé les diagrammes de Zimm pour déterminer les masses moléculaires moyennes en poids des 6 échantillons de noirs H.A.F. dont nous disposons. La figure 21 donne un exemple des courbes obtenues.



Un trentaine de mesures effectuées sur ces six échantillons nous donne les valeurs suivantes des masses moléculaires M_p :

N°	1	2	3	4	5	6
M. 10^{-9} g	1,9	3,2	6	9,3	13,4	4,8

Une estimation de la précision des mesures, basée sur leurs répétitions pour un même échantillon, donne une valeur de l'ordre de 10 %, ce qui est tout à fait acceptable compte tenu du fait que l'angle de diffusion minimum est de 30° , que les suspensions ne sont pas dépoussiérées et que les cellules de diffusion présentent un certain nombre d'imperfections.

Nous avons donc le classement suivant par ordre de masses croissantes : 1, 2, 6, 3, 4, 5.

On obtient ce même ordre de classement quel que soit le traitement subi par les noirs de carbone (broyage ou ultra-sons) si le traitement est le même pour tous les échantillons.

C - CONTROLE EXPERIMENTAL DES RELATIONS UTILISEES.

Nous avons cherché à montrer que la relation qui permet de déterminer la masse moléculaire moyenne M_p à savoir $K \left(\frac{c}{I(\theta)} \right)_{\substack{\theta \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} = \frac{1}{M_p}$ est indépendante des conditions particulières de la mesure, c'est-à-dire que nous avons déterminé la masse moléculaire moyenne d'un échantillon de noir de carbone pour diverses valeurs de la constante K. Pour modifier la valeur de K, nous avons utilisé pour nos mesures, d'une part la radiation violette ($\lambda = 4\ 360\ \text{\AA}$) du mercure au lieu de la radiation verte et d'autre part, nous avons effectué des mesures de masse moléculaire sur un échantillon dispersé dans des solvants dont les indices de réfraction sont différents.

1) Influence de la longueur d'onde.

Lorsque l'on fait des mesures avec la radiation violette, la valeur de la constante K est modifiée par rapport à celle que l'on utilise pour la radiation verte, du fait de la différence des longueurs d'onde et des constantes R_B de Rayleigh du benzène. Nous utilisons les valeurs suivantes de la constante R_B données par Carr et Zimm (35) :

$\lambda\ \text{\AA}$	4 360	5 460
$R_B\ \text{cm}^{-1}$	$48,5\ 10^{-6}\ (25^\circ\text{C})$	$16,3\ 10^{-6}\ (25^\circ\text{C})$

Les variations d'indice de réfraction avec la longueur d'onde sont négligeables dans ce cas. Ainsi, pour des suspensions dans l'eau, K passe de la valeur 4,29 pour $\lambda = 5\,460\text{ \AA}$ à 3,56 pour $\lambda = 4\,360\text{ \AA}$. (On prend toujours $I_B = 50$).

Nous avons vérifié, sur les échantillons de noir de carbone H.A.F. N° 2 et N° 6 que les masses moléculaires obtenues avec les deux longueurs d'onde (dans les mêmes conditions de préparation des suspensions) sont les mêmes aux erreurs de mesure près.

Ainsi, par exemple, pour le noir N° 2, une préparation passée aux ultra-sons donne une masse moléculaire de $3,19 \cdot 10^9$ g avec la radiation verte et $3,20 \cdot 10^9$ g avec la radiation violette.

Des préparations du noir N° 6 différemment traitées (broyage ou ultra-sons) donnent pour les deux radiations les valeurs indiquées dans le tableau suivant :

$\lambda = 4\,360\text{ \AA}$	$\lambda = 5\,460\text{ \AA}$
$M \cdot 10^{-9}\text{ g}$	
5,5	5,5
5,0	5,2
5,2	5,4

La figure (22) montre deux diagrammes de Zimm correspondant à une mesure sur le noir N° 6.

Il apparaît ainsi, que la constante K, telle que nous l'avons explicitée et utilisée, est correctement définie par sa dépendance en λ^{-4} et R_B^{-1} .

2) Influence de l'indice de réfraction du solvant.

Lorsque, pour préparer les suspensions, on opère avec des solvants qui présentent des indices de réfraction différents, la valeur de la constante K est modifiée car la partie $\epsilon_e^2 \left| \frac{\hat{n}_r^2 - 1}{\hat{n}_r^2 + 2} \right|^2 \frac{1}{n_e^2}$ de cette constante est fonction de l'indice du solvant n_e .

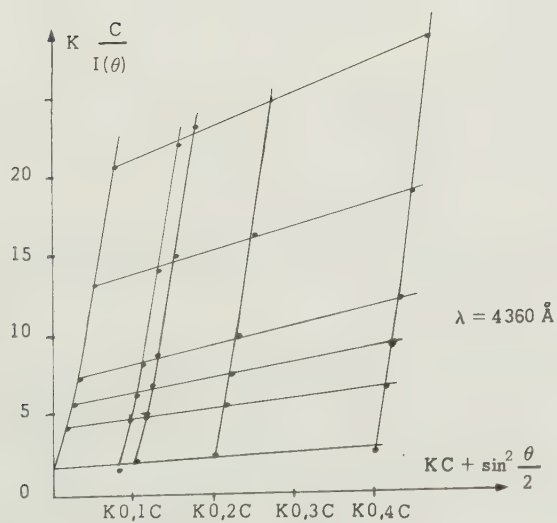
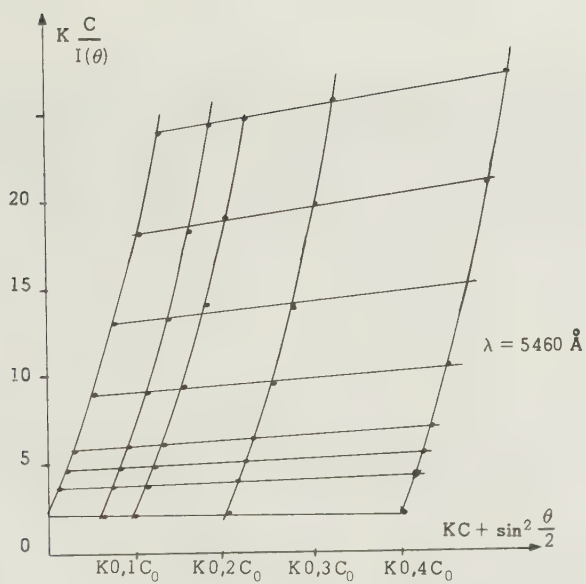


Fig. N° 22

Dans le but de vérifier que la constante K est correctement définie en fonction de l'indice n_e , nous avons effectué des mesures de masse moléculaire sur un même échantillon de noir dispersé par ultra-sons dans les solvants suivants : eau, acétone, cyclohexanone, acétophénone, dont les indices de réfraction respectifs ainsi que les valeurs de K correspondantes sont donnés dans le tableau suivant ; nous indiquons dans ce même tableau les valeurs des masses moléculaires déterminées avec $\lambda = 5\,460\text{ Å}$.

	n_e	K	$M\,10^{-9}\text{ g}$
eau	1,333	4,290	4,9
acétone	1,358	4,207	5,2
cyclohexanone	1,451	3,879	5,4
acétophénone	1,534	3,601	4,5

Ces valeurs diffèrent suffisamment peu entre elles pour qu'il soit possible de considérer que l'expression de K est bien définie quant à l'effet de l'indice de réfraction du solvant sur la mesure de M_p .

Les écarts dans les valeurs de M_p sont vraisemblablement dûs aux conditions de préparation des suspensions ; l'action des ultra-sons étant difficilement contrôlable avec précision.

D - EFFETS DUS A L'ABSORPTION.

Les suspensions de noir de carbone utilisées pour les mesures de diffusion de la lumière ont des concentrations très faibles, et de ce fait, absorbent très peu de lumière incidente. Toutefois, nous pouvons, d'une façon très simple tenir compte de cette absorption. Nous utilisons la relation $I = I_0 e^{-kcD}$ où I_0 est l'intensité incidente, I l'intensité transmise, k le coefficient d'absorption, c la concentration de la suspension et D la distance parcourue par la lumière dans la suspension.

La mesure du rapport I/I_0 peut se faire sur l'appareil de diffusion de la lumière lui-même en atténuant de dix mille fois l'intensité incidente pour ne pas abîmer le photomultiplicateur que l'on place en face du faisceau incident. Les mesures par transmission se font relativement à l'eau, dans chacune

des cellules ; la correction est ainsi immédiate. Aux concentrations utilisées, elle n'est, en général, que de quelques %. Le fait de tenir compte de l'absorption de lumière par les suspensions de noir de carbone a pour résultat de diminuer les pentes des courbes $c/I(\theta)$ en fonction de c . L'absorption étant pratiquement linéaire aux plus faibles concentrations, on ne modifie par la valeur de $\left[\frac{c}{I(\theta)} \right]_{\theta \rightarrow 0}^{c \rightarrow 0}$ donc la valeur de la masse moléculaire mesurée (figure 23).

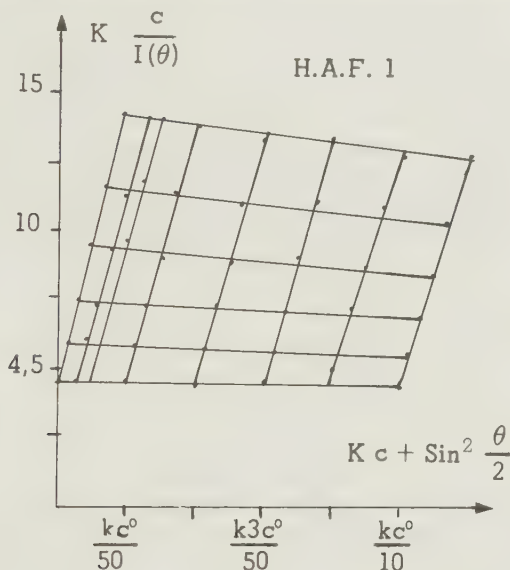


Fig. N° 23

La courbe $P(\theta) = I(\theta)/I(0)$ utilisée pour la détermination du rayon de giration des particules en suspension n'est évidemment pas modifiée par l'absorption.

On se dispense généralement d'effectuer la correction car la seule grandeur qui en dépend est le coefficient du viriel B, proportionnel à la pente de $c/I(\theta)$ en fonction de c . (26)

E - EVALUATION DU RAYON DES SPHERES ELEMENTAIRES DE NOIR DE CARBONE.

La structure communément admise pour les chaînes de noir de carbone est celle d'un chapelet de sphères agglomérées de façon irréversible. La technique de la diffusion de la lumière nous permet, au moyen de certaines hypothèses sur la configuration de ces chaînes, d'obtenir une valeur approchée du rayon des sphères.

Les grandeurs fondamentales d'une telle détermination sont la masse moléculaire moyenne et le carré moyen du rayon de giration.

Les grandeurs fondamentales d'une telle détermination sont la masse moléculaire moyenne et le carré moyen du rayon de giration.

Nous utiliserons d'abord un modèle simple de chaîne linéaire de sphères qui donnera une expression du rayon de giration en fonction de la taille des sphères élémentaires et de leur nombre dans la chaîne.

1) Statistique des chaînes linéaires de sphères.

Pour déterminer la dimension (rayon de giration moyen) d'un agrégat ou chaîne de noir de carbone, il nous faut tenir compte du volume occupé par chacune des sphères qui constituent la chaîne. Ces restrictions se traduisent essentiellement par une limitation à 120° de l'angle formé par deux chaînons successifs - un chaînon étant constitué par le segment de droite joignant deux centres de sphères accolées-. La figure (24) montre que l'angle de 120° correspond au cas limite où la troisième sphère (C) est en contact avec les deux premières.

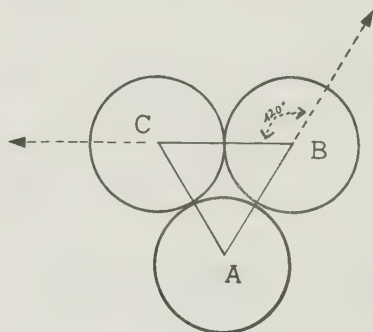


Fig. N° 24

De ce fait, il faut généraliser le calcul de l'état quadratique moyen d'une chaîne au cas où l'angle entre deux chaînons successifs est compris entre 0 et 120° . Le rayon de giration peut se calculer à partir de l'écart quadratique moyen par la relation :

$$\overline{\rho^2} = \frac{1}{2\sigma^2} \sum_{i=1}^{\sigma} \sum_{j=1}^{\sigma} \overline{h_{ij}^2}$$

σ est le nombre total de sphères dans la chaîne, et h_{ij}^2 l'écart quadratique moyen entre les sphères d'ordre i et j .

Nous utilisons, pour mener notre calcul, la relation connue (36) pour les chaînes à rotation forcée d'angle fixe :

$$\overline{h^2} = l^2 [\sigma + 2(\sigma-1) \cos \varphi + \dots + 2(\sigma-k) \cos^k \varphi + \dots + 2 \cos^{\sigma-1} \varphi]$$

l : longueur d'un élément ou chaînon ;

σ : nombre d'éléments dans la chaîne ;

Soit pour une chaîne avec φ_i quelconque, ici $0^\circ \leq \varphi_i \leq 120^\circ$,

$$\overline{h^2} = l^2 [\sigma + 2(\sigma-1) \cos \varphi_1 + \dots + 2(\sigma-k) \prod_{i=1}^k \cos \varphi_i + \dots + 2 \prod_{i=1}^{\sigma-1} \cos \varphi_i]$$

Comme on considère un grand nombre de telles chaînes on peut prendre la moyenne de $\cos \varphi_i$ sur l'ensemble des angles possibles entre les deux chaînons formant un angle de somme i et comme il n'y a aucune corrélation entre deux angles successifs, tous les $\cos \varphi_i$ seront égaux entre eux et vaudront $\cos \varphi$; on aura alors :

$$\overline{h^2} = l^2 [\sigma + 2(\sigma-1) \overline{\cos \varphi} + \dots + 2(\sigma-k) (\overline{\cos \varphi})^k + \dots + 2 (\overline{\cos \varphi})^{\sigma-1}]$$

soit

$$\overline{h^2} = l^2 [\sigma + 2 \left\{ \sigma \sum_1^{\sigma-1} (\overline{\cos \varphi})^k - \sum_1^{\sigma-1} k (\overline{\cos \varphi})^k \right\}]$$

cette expression correspond à la chaîne linéaire de sphères si l'on prend $\overline{\cos \varphi} = 1/4$, moyenne de $\cos \varphi$ effectuée sur l'ensemble des orientations permises dans l'espace.

$$\text{d'où} \quad \overline{h^2} = l^2 \sigma \left[1 + \frac{8}{9\sigma} \left\{ -1 + \frac{3}{4} \sigma + \left(\frac{1}{4} \right)^\sigma \right\} \right]$$

$$\text{Soit} \quad \overline{h^2} = \frac{5}{3} l^2 \sigma \text{ pour } \sigma \text{ grand.}$$

Nous constatons que ce calcul revient à utiliser la relation (37)

$$\overline{h^2} = l^2 \sigma \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}$$

applicable aux chaînes à rotation forcée ($\varphi \neq 0$; ici $\cos \varphi = 1/4$).

En reprenant l'expression avec les indices i et j , il vient :

$$\overline{h_{ij}^2} = l^2 |j-i| \left[1 + \frac{8}{9|j-i|} \left\{ -1 + \frac{3}{4} |j-i| + \left(\frac{1}{4} \right)^{|j-i|} \right\} \right]$$

$$\text{et } \overline{\rho^2} = \frac{1}{2\sigma^2} \sum_i \sigma \sum_j \overline{h_{ij}^2} = \frac{l^2}{2\sigma^2} \left(\frac{5}{9} \sigma^3 - \frac{8}{9} \sigma^2 + \frac{25}{27} \sigma \right)$$

$$\text{pour } \sigma \text{ grand } \overline{\rho^2} = \frac{5}{18} l^2 \sigma$$

$$\text{ce qui fait : } \overline{\rho^2} = \overline{h^2}/6$$

Une telle chaîne peut donc être considérée comme gaussienne.

2) Mesure des rayons de giration.

Rappelons que pour une chaîne gaussienne, on a :

$$P(\theta) = P(u) = \frac{2}{u^2} (-1 + u + e^{-u})$$

$$\text{avec } u = k \frac{l^2}{\rho^2}, \quad k = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2$$

λ : longueur d'onde de la lumière dans le milieu extérieur aux particules diffusantes.

θ : angle que fait la direction du faisceau diffusé avec celle du faisceau incident.

Pour θ voisin de 0, on aura : $P^{-1}(u) = I + u/3$

donc la pente en fonction de k^2 à l'origine de la courbe $P^{-1}(u)$ nous donne $\overline{\rho^2}/3$. (Ce résultat est d'ailleurs tout à fait général et indépendant de la forme des particules).

De plus, pour u grand, on aura : $P^{-1}(u) = \frac{u}{2} + \frac{1}{2}$; donc la pente en fonction de k^2 de l'asymptote à la courbe $P^{-1}(u)$, pour u grand, nous donne $\overline{\rho^2}/2$. Notons que cette dernière relation n'est valable que pour des chaînes gaussiennes.

Pour les chaînes de noir de carbone, $\overline{\rho^2}$ est relativement grand et de ce fait, la pente à l'origine de $P^{-1}(u)$ est difficile à déterminer, d'autant plus que les extrapolations à angle nul se font à partir de $\theta = 30^\circ$. Cette asymptote ainsi que sa pente sont donc plus faciles à déterminer et nous mesurerons ainsi les rayons de giration (Fig. 25).

En fait, les suspensions de noir de carbone présentent une certaine polydispersité. Il est toutefois vraisemblable que la distribution en nombre des chaînes est une fonction continue des masses ayant un seul maximum ; il en résulte que le rapport de la masse moyenne en poids M_w à la masse moyenne en nombre M_n sera inférieur à 1,4 ou 1,5. L'allure de $P^{-1}(\theta)$ ne sera que faiblement modifiée par rapport à celle correspondant à un produit monodispersé.

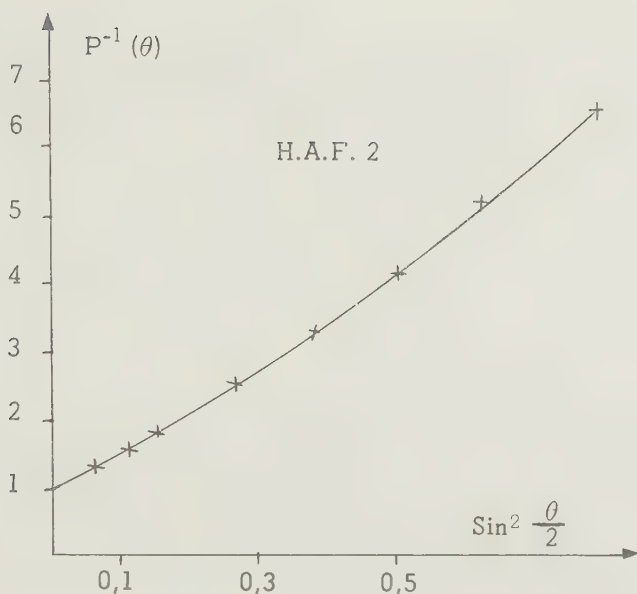


Fig. N° 25

Toutefois, en supposant les chaînes de noir de carbone linéaires et en explicitant les relations $\overline{h}^2 = 5/3 L^2 \sigma$ avec $L = 2a$, où a est le rayon des sphères élémentaires de noir de carbone, et $\overline{\rho}^2 = \overline{h}^2 / 6$, nous obtenons l'expression suivante reliant $\overline{\rho}^2$, M , a :

$$M = \frac{6}{5} \overline{\rho}^2 \pi a \rho_1 N_A$$

à partir des 2 relations : $\overline{\rho}^2 = (5/18) \sigma 4 a^2$

et
$$\sigma = \frac{M}{4/3 \pi a^3 \rho_1 N_A}$$

Le tableau 5 donne les valeurs de $\overline{\rho}^2$ et a calculé par la relation

$$a = \frac{5 M}{6 \pi \rho_1 N_A \overline{\rho}^2}$$

Nous constatons que a , calculé ainsi, est toujours plus grand que la valeur a_0 obtenue par microscopie électronique (a_0 sensiblement égal à 140 Å pour l'ensemble des six échantillons de noir H.A.F. étudiés).

10^{-9} g	1,9	3	4,8	6	8,8	9,8	11,2	15
10^{-10} cm^2	1,26	2,01	3,83	5,30	8,4	9,80	11,64	17
$\alpha \text{ A}^\circ$	356	353	300	267	248	237	228	2
$\alpha_0 \text{ A}^\circ$	140	140	133	137	132	132	153	1

Tableau n° 5

F - BRANCHEMENTS ET " VOLUME EXCLU ".

Pour expliquer le fait que α_0 mesuré par microscopie électronique est inférieur à α obtenu par diffusion de la lumière, nous pouvons supposer que la structure de chaîne linéaire ne doit pas correspondre à la forme réelle des chaînes de noir de carbone H.A.F. Il doit y avoir un grand nombre de branchements dans ces chaînes car $\bar{\rho}^2$ est trop faible pour les valeurs des masses moléculaires mesurées. On peut évaluer le degré de branchement par le coefficient G défini de la façon suivante (38) :

$$G = \frac{6 \bar{\rho}^2}{5/3 \sigma 4 \alpha_0^2} = \frac{6}{5} \frac{\bar{\rho}^2 \pi \rho_1 N_A}{M} \alpha_0$$

soit $G = \alpha_0/\alpha_1$. La figure (26) montre les variations de G en fonction de la masse moléculaire.

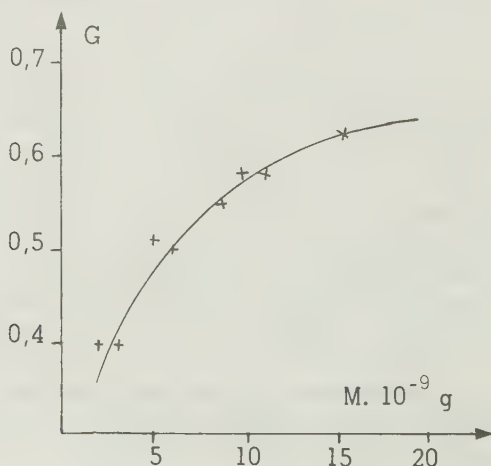


Fig. N° 26

Des valeurs du coefficient G aussi faibles traduisent l'existence d'un degré élevé de branchement. La "structure" des six noirs H.A.F. étudiés pourrait être voisine de la forme des chaînes de Tsvetkov (39) ; fig (27)

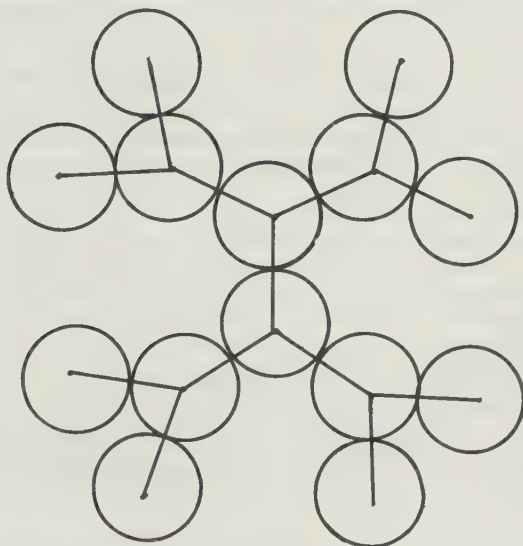


Fig. N° 27

L'étude de la courbe G en fonction de la masse moléculaire nous montre que G est proportionnel à $M^{0,25}$.

L'accroissement de G avec M doit être relié au "volume exclu" qui a pour effet d'augmenter la valeur de $\bar{\rho}^2$.

Cet effet se traduit par une relation liant $\bar{\rho}^2$ à M de la forme $\bar{\rho}^2 = kM^{1+\epsilon}$ (40).

Ici, nous avons $\bar{\rho}^2 = \frac{5}{6} \frac{MG}{\pi \rho_1 N_A \alpha_0}$, soit $\bar{\rho}^2$ proportionnel à $M^{1,25}$.

L'effet de volume (volume occupé par une sphère excluant la présence d'une autre sphère) et les branchements sont deux phénomènes qui agissent de façon opposée sur la grandeur du carré du rayon de giration. Le nombre G en rend compte simultanément.

Il a été montré par microscopie électronique que le diamètre moyen des sphères élémentaires de noir de carbone est pratiquement le même pour les différents échantillons des noirs H.A.F. étudiés.

D'autre part, les différences de taille des agrégats ne sont dûes qu'à de légères différences de temps de séjour dans le four (41) ; On peut donc admettre que le processus de croissance des chaînes reste sensiblement le même pour les six échantillons dont les propriétés physiques sont très analogues. Il est donc logique de considérer que le taux de branchement moyen est le même pour les six noirs H.A. F. étudiés.

Par ailleurs, Zimm et Stockmayer (42) ont montré que la valeur de G est peu sensible aux variations du nombre de points de branchement lorsque celui-ci est suffisamment grand, comme on peut le supposer ici. Ainsi, les variations de G avec la masse seront dues essentiellement au "volume exclu".

Les branchements et le "volume exclu" ont pour conséquence que les chaînes ne peuvent plus être considérées comme gaussiennes ; la formule décrivant le comportement asymptotique de la fonction $P^{-1}(\theta)$, que nous avons utilisée pour déterminer les rayons de giration, n'est plus valable. Nous avons cependant vérifié que les rayons de giration, obtenus graphiquement à partir de la pente de l'asymptote, sont ceux de chaînes gaussiennes à 10 % près environ. Cette vérification a été faible en traçant la courbe théorique de $P^{-1}(\theta)$ (en fait de $\text{Log } P^{-1}(\theta)$) correspondant à une valeur de ρ^2 donnée et en superposant cette courbe à celle que l'on obtient expérimentalement. Ceci nous permet de conclure que la forme de $P^{-1}(\theta)$ varie assez peu avec G et que dans notre cas, la détermination de ρ^2 à l'aide de $P^{-1}(u) = \frac{u}{2} + \frac{1}{2}$, pour u grand, reste valable.

Pour les chaînes flexibles de hauts polymères, l'effet de volume exclu est lié aux interactions moléculaires. Mais comme on peut considérer que les chaînes de noirs de carbone, une fois formées à 1 600° C, ne se déforment plus à la température ambiante, l'effet de volume ne dépendra que de l'encombrement (géométrique) des sphères constituant l'agrégat.

Cette rigidité des chaînes a été mise en évidence par des mesures de viscosité et de diffusion de la lumière faites sur un même échantillon à différentes températures échelonnées entre 0° et 60° C. Nous ne constatons aucune variation de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et de $P^{-1}(\theta)$ en fonction de la température, ce qui correspond bien au fait que les particules étudiées ne sont pas déformables.

G - CONFRONTATION DES RESULTATS AVEC D'AUTRES TECHNIQUES DE MESURE.

1) Coefficient de sédimentation.

Nous avons réalisé des mesures de coefficient de sédimentation sur les suspensions du noir de carbone H.A.F. Ces déterminations ont été réalisées comme il a été dit précédemment. Les mesures ont été effectuées, toutefois, à basse température (5° C) pour éviter au maximum les effets de

diffusion de translation et de convection.

Bien que la diffusion, assez forte aux concentrations où l'on travaille, ne permette pas des mesures très précises, nous sommes arrivés à une estimation des coefficients S pour un certain nombre d'échantillons (photo 6).

Notons le fait que la frontière de sédimentation est unique et assez nette. Ceci est généralement le cas pour tous les échantillons étudiés par sédimentation. Ce fait milite en faveur de la supposition que nous avons faite au sujet de la relative monodispersité des particules en suspension.

— vitesse de rotation : 4 609 t/mn

— intervalle entre photos : 2 mn

Nous avons constaté aussi que le coefficient de sédimentation varie beaucoup avec la concentration (S diminue quand c augmente).

Le tableau (6) donne les valeurs de S_0 en fonction de M . Les valeurs obtenues pour S_0 vérifient assez bien la relation :

$$S_0 = \frac{M (1 - \bar{v} \rho_0)}{6 \pi \eta \zeta_f N_A (\bar{p}^2)^{1/2}}$$

où η : viscosité du milieu extérieur (eau)

$\bar{v}$: volume spécifique du noir de carbone, c'est-à-dire $1/1,86 \text{ cm}^3/\text{g}$

ρ_0 : masse volumique du liquide extérieur

N_A : nombre d'avogadro.

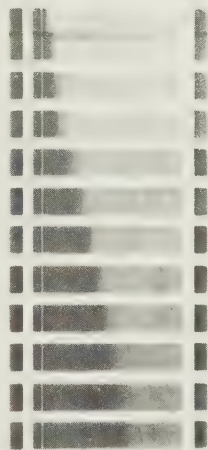


Photo N° 6

$M \cdot 10^{-9} \text{ g}$	1,35	1,71	6,2	0,98
$S_0 \text{ (sv)}$	5 300	5 700	9 100	4 800

Tableau 6

Les trois premières valeurs correspondent aux échantillons de noirs H.A.F. présentement étudiés. La dernière, bien que relative à un autre type de noir (E.L.F. déjà étudié), satisfait aussi à cette polymère, on donne à ζ_f la valeur 0,665 (34) ; dans notre cas, il faut prendre $\zeta_f \neq 1$ car les branchements donnent une forme plus refermée aux chaînes de noir de carbone qui sont, de ce fait, moins perméables au solvant. Comme $\bar{\rho}^2$ est proportionnel à $M^{1,25}$, on doit avoir S_0 proportionnel à $M^{3/8}$; ce que l'on vérifie (fig. 28) pour les quatre valeurs dont nous disposons (pour une chaîne linéaire, sans "volume exclu", on aurait S_0 proportionnel à $M^{1/2}$).

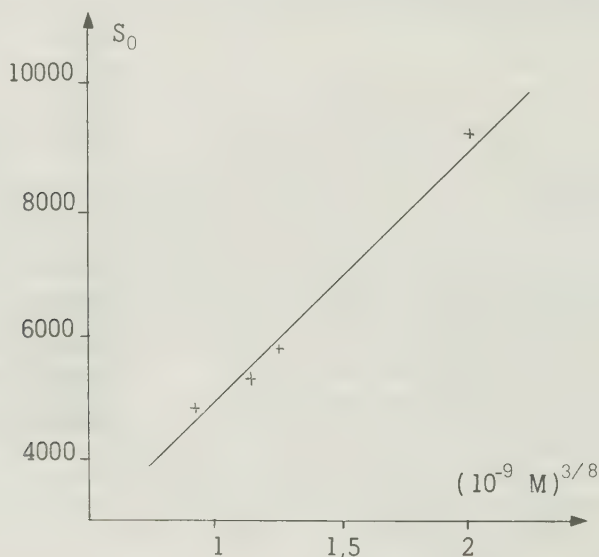


Fig. N° 28

2) Mesures de viscosité.

Nous avons cherché à obtenir des données supplémentaires relatives à l'effet de volume et de branchement en effectuant sur les six échantillons de noir de carbone des mesures de viscosité.

Nous avons utilisé un montage classique (43) du viscosimètre capillaire d'Ubbelohde. Les mesures ont été effectuées à 22°05 C. Le taux d'oxydation des six noirs H.A.F. utilisés pour les mesures de viscosité était de 4,5 % et les concentrations des suspensions, pour les plus concentrées, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ g/cm³. Même avec de telles concentrations, les viscosités relatives $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ restent faibles, ce qui rend les mesures assez difficiles.

Des suspensions de concentrations plus élevées auraient pu obturer le capillaire de diamètre 0,4 mm.

Le tableau suivant donne les valeurs des viscosités intrinsèques, $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_r - 1}{C} \right)$, ainsi obtenues :

N°	1	2	3	4	5	6
$[\eta]$ en cc/g	3,25	4,05	5,00	8,80	10,75	4,06

Il est remarquable de constater que, pour les quatre échantillons dont les masses sont les plus grandes, les viscosités intrinsèques $[\eta]$ vérifient une relation identique à celle donnée par Einstein pour des suspensions de sphères : $[\eta] = 2,5 \varphi$ où φ est le volume spécifique partiel des particules en suspension.

En effet, si nous adaptons cette relation pour tenir compte de la structure en chaîne des agrégats de noir, il vient : $[\eta] = 2,5 \frac{4\pi}{3} R_e^3 N_A / M$

où R_e est le rayon de la sphère hydrodynamique équivalente à la particule, ou encore, en utilisant les relations de Flory et Fox (44) applicables pour l'étude des macromolécules,

$$\text{on a : } [\eta] = \Phi' \frac{(\overline{\rho^2})^{3/2}}{M} = \Phi G^{3/2} \frac{(\overline{h_{th}^2})^{3/2}}{M} \text{ avec } \overline{h_{th}^2} = \sigma L^2 = \sigma 4 \alpha_0^2$$

Φ et Φ' sont des constantes telles que $\Phi' = 6^{3/2} \Phi$
et $\Phi = 4,291 \cdot 10^{23} \zeta_f$ avec $[\eta]$ en cm^3/g .

Dans notre cas, nous pouvons écrire :

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{3}{\pi \rho_1 N_A} \right)^{3/2} M^{1/2} \left(\frac{G}{\alpha_0} \right)^{3/2}$$

Soit

$$[\eta] = k M^{0,875}$$

(puisque nous avons trouvé que G est proportionnel à $M^{0,25}$)

La figure (29) donne les variations de $\text{Log}_{10} [\eta]$ en fonction de $\text{Log}_{10} M$. Elle montre aussi combien les valeurs expérimentales de $[\eta]$ sont voisines des valeurs théoriques données par la relation :

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{3}{\pi \rho_1 N_A} \right)^{3/2} M^{1/2} \left(\frac{G}{\alpha_0} \right)^{3/2}$$

où M et G sont les grandeurs déterminées par diffusion de la lumière.

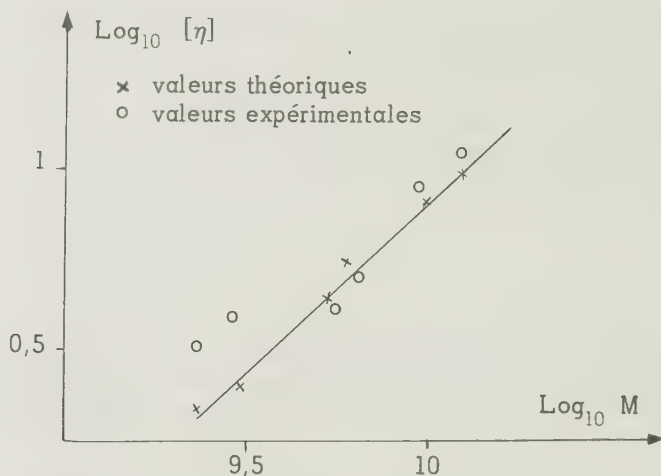


Fig. N° 29

Les quatre derniers points de la courbe expérimentale donnent $\Phi \neq 4,27 \cdot 10^{23}$ donc $\Phi' = 6^{3/2} \Phi = 6^{3/2} \cdot 4,27 \cdot 10^{23} = 62,7 \cdot 10^{23}$

Par ailleurs, nous avons : $[\eta] = 2,5 \frac{4\pi}{3} R_e^3 \frac{N_A}{M} = \Phi' \frac{(\bar{\rho}^2)^{3/2}}{M}$

c'est-à-dire : $2,5 \frac{4\pi}{3} R_e^3 N_A = \Phi' (\bar{\rho}^2)^{3/2}$

or $2,5 \frac{4\pi}{3} N_A = 63 \cdot 10^{23} \neq \Phi'$

Nous pouvons ainsi poser $R_e = (\bar{\rho}^2)^{1/2}$, c'est-à-dire que le rayon de la sphère hydrodynamique équivalente à l'agrégat est égal au rayon de giration de ce dernier.

Nous pouvons ainsi conclure, de l'accord entre valeurs théoriques et expérimentales, que les agrégats sont très imperméables au solvant (comme le sont généralement les chaînes macromoléculaires). Ce dernier point est en parfait accord avec l'existence d'un taux de branchement élevé. Cela fonde aussi, pour la sédimentation, le fait de prendre $\zeta_i \neq 1$.

Par contre, l'accord moins bon pour les deux échantillons de masse plus faible pourrait être dû à des interactions particule-solvant d'autant plus prononcées que la masse de l'agrégat est plus faible.

H - "STRUCTURE" DU NOIR DE CARBONE ET PROPRIETES MECANIQUES DES VULCANISATS DE CAOUTCHOUC.

La "structure", terme largement utilisé dans les études sur le noir de carbone, définit la tendance du noir à former des agglomérats irréversibles constitués par les particules élémentaires sphériques soudées en chaînes plus ou moins ramifiées. Cette "structure" prend naissance dans la flamme même lors de la formation du noir de carbone.

Bien que d'autres propriétés caractéristiques du noir de carbone, telles que dimension des particules et nature chimique de leur surface, jouent un rôle important dans le renforcement mécanique des vulcanisats de caoutchouc, de nombreux auteurs ont signalé l'influence particulière de la "structure" du noir dans ce processus d'amélioration des propriétés mécaniques des vulcanisats.

Toutefois, et jusqu'à présent, les techniques utilisées pour la détermination du "degré de structure" telles que microscopie électronique, absorption d'huile ou d'air par compression à sec, sont peu précises et, de plus, constituent, pour les deux dernières techniques surtout, des procédés de mesure indirecte (mesure du vide interstitiel entre les particules de noir).

Des mesures de diffusion de la lumière, comme nous les effectuons (pour des rayons de sphères élémentaires inférieurs à $200 \text{ \AA}$), permettent d'atteindre plus directement les grandeurs caractéristiques de la "structure" et, donnent ainsi une possibilité d'approcher plus profondément la corrélation déjà constatée entre le degré d'agglomération irréversible du noir et les propriétés mécaniques des vulcanisats de caoutchouc dans lesquels on l'incorpore.

La série des six noirs H.A.F., dont nous avons déterminé certaines caractéristiques, offre un intérêt particulier du point de vue de la définition de cette corrélation. En effet, les rayons des sphères élémentaires et l'état de surface sont pratiquement les mêmes pour ces six échantillons très semblables par ailleurs mais donnant, du fait de très légères variantes de préparation, des propriétés très différentes aux vulcanisats préparés avec ces noirs. Ces différences sont donc dûes, pour l'essentiel, aux variations du degré de "structure". Nous déterminons ces variations par des mesures de masses moléculaires moyennes et de rayons de giration.

PROPRIETES TECHNOLOGIQUES DES VULCANISATS.

La préparation des vulcanisats ainsi que les tests mécaniques auxquels on les soumet ont été effectués dans les laboratoires de la J.M. Huber Corporation à Borger (Texas). Les vulcanisats ont été préparés avec les six noirs H.A.F. à partir d'un même mélange et dans des conditions de traitement physique et de vulcanisation identiques. Le tableau (7) donne les résultats des

tests mécaniques classiques de l'industrie du caoutchouc effectués sur ces vulcanisats.

PROPRIETES MECANQUES DES VULCANISATS

N°	Noirs, dénomination	Module (kg/cm ²)	Allongement à la rupture (%)	Dureté Shore.	Résistance à l'abrasion (%)
1...	ARO 1-LS	94,2	560	56	67
2...	ARO 3-LS	112,5	530	61	78
3...	ARO 100	170,8	445	67	107
4...	ARO 150	176,5	445	70	122
5...	ARO 175	234,1	310	73	146
6...	AROMEX	148,3	485	65	100

Tableau 7

On constate, de prime abord, que l'ordre de classement des six noirs, quant aux propriétés renforçantes qu'ils font acquérir aux vulcanisats, est le même que celui des masses moléculaires moyennes c'est-à-dire 1, 2, 6, 3, 4, 5.

Les figures (30) et (31) précisent davantage encore la corrélation très nette entre les propriétés technologiques des vulcanisats et la taille ou le degré d'agglomération du noir de carbone.

Cette étude particulière sur l'influence de la dimension des agrégats de noirs de carbone sur les propriétés des vulcanisats, bien que très limitée dans le cadre de notre travail, souligne le rôle important que peut jouer la technique de diffusion de la lumière dans un domaine où les procédés de mesure précis font encore défaut.

IV - DEPOLARISATION DE LA LUMIERE DIFFUSEE.

Considérons la diffusion de la lumière à partir d'un petit volume situé sur le trajet d'un faisceau lumineux incident, horizontal et linéairement polarisé. L'observation du faisceau diffusé se fait dans le plan horizontal selon une direction faisant un angle θ avec la direction du faisceau incident.

Nous désignons, comme cela se fait généralement, par H_h et V_h les intensités des composantes de la lumière diffusée dont le vecteur champ électrique vibre respectivement dans le plan horizontal et perpendiculairement

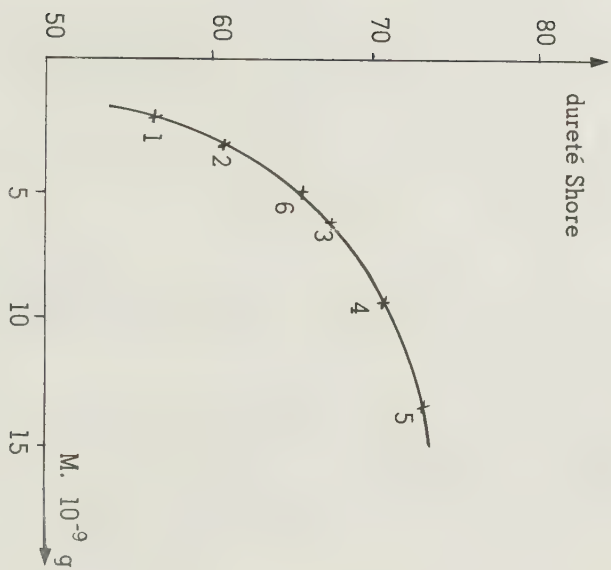


Fig. N° 30

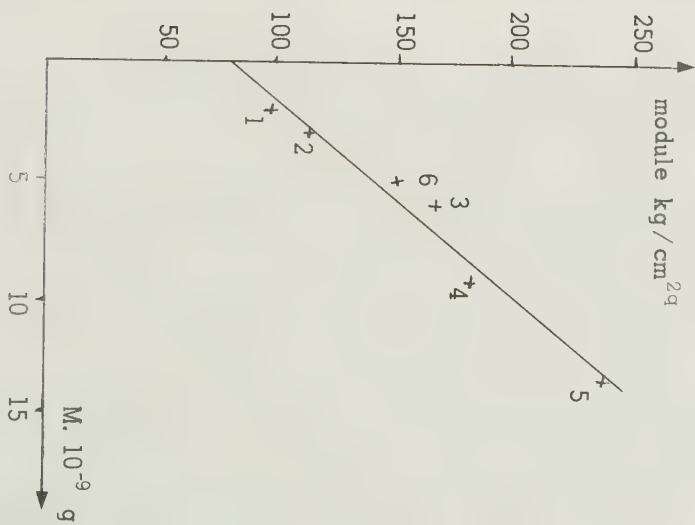


Fig. N° 31

à ce plan, la vibration incidente étant polarisée horizontalement.

Les composantes H_v et V_v du faisceau diffusé sont respectivement les intensités des vibrations horizontalement et verticalement polarisées qui correspondent à un faisceau incident polarisé verticalement.

On définit alors les rapports de dépolarisation :

$$\rho_v = \frac{H_v}{V_v} \quad \text{et} \quad \rho_u = \frac{H_h + H_v}{V_h + V_v}$$

Le deuxième de ces rapports correspond à la mesure des intensités des composantes horizontale et verticale du faisceau diffusé lorsque l'incident est naturel (non polarisé).

Les composantes de la lumière diffusée ainsi définies ne sont pas généralement indépendantes. Lord Rayleigh (45), Krishann (46) F. Perrin (47) ont montré et vérifié expérimentalement que la relation $H_v = V_h$ est satisfaite sous certaines conditions de symétrie.

Cette relation est particulièrement applicable dans les deux cas suivants :

1°) la diffusion de la lumière par des particules très petites par rapport à la longueur d'onde (dimension inférieure à $\lambda/20$) ; ceci correspond à la diffusion de Rayleigh ; on a alors :

$$H_v = V_h \quad \text{et} \quad H_h = V_v \cos^2 \theta + H_v \sin^2 \theta$$

2°) les particules diffusantes sont des sphères et, dans ce cas, quels que soient leur dimension, leur indice de réfraction et l'angle d'observation θ , on a : $H_v = V_h = 0$ (ce résultat correspond à la théorie de Mie).

Le deuxième cas nous intéresse directement car si les sphères élémentaires de noir de carbone ne sont pas associées en agrégats, comme nous le supposons, mais, au contraire, isolées, le rapport de dépolarisation ρ_v doit être nul. Si ρ_v n'est pas nul, nous pourrions être assurés de l'existence des agrégats de noir de carbone dans les suspensions étudiées, et, justifier, par cette vérification supplémentaire, la validité de nos hypothèses.

Pour effectuer de telles mesures de dépolarisation de la lumière diffusée, nous avons adapté un polaroïde réglable en orientation sur le faisceau diffusé du photogoniomètre ; ce dernier n'offrant que la possibilité de polariser verticalement ou horizontalement le faisceau incident.

Les noirs de carbone étudiés étant oxydés, portent en surface un grand nombre de radicaux organiques tels que : carboxyles, hydroxyles, quinone, lactone... Ces radicaux sont susceptibles de produire une dépolarisation par fluorescence.

Toutefois, nous avons constaté l'absence de fluorescence dans les suspensions en plaçant un second filtre successivement sur le faisceau incident puis sur le diffusé (méthode de Cabannes). Les intensités mesurées pour ces deux positions du filtre supplémentaire sont égales.

De plus, nous avons analysé le spectre de diffusion ; il est constitué par un seul pic correspondant à la longueur d'onde incidente et, il ne comporte pas de pic secondaire caractéristique d'une émission de fluorescence.

D'autre part, nous avons vérifié que le spectre d'absorption des suspensions de noir de carbone, dans le visible, ne présente aucun pic et reste parfaitement uniforme.

Donc, la fluorescence, si elle existe, ne peut être que très faible et ne perturbe vraisemblablement par nos mesures de dépolarisation.

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'essentiel des déterminations du rapport ρ_v a été fait sur des suspensions dans l'eau. Nous avons étudié le noir ELF^v et quelques échantillons de la série des H.A.F. Ces mesures ont été faites pour différentes longueurs d'onde (5780, 5460, 4360 Å). Les figures (32) et (33) montrent les variations de ρ_v avec l'angle θ .

Les valeurs des dépolarisations sont, nous le constatons, relativement élevées ; pour $\theta = 90^\circ$, ρ_v est compris entre 2 et 3 % pour la radiation verte.

Le rapport de dépolarisation augmente très sensiblement lorsqu'on utilise la radiation violette.

D'autre part, les pentes des courbes de ρ_v en fonction de l'angle θ sont d'autant plus fortes que l'échantillon étudié a une masse moléculaire élevée. La valeur extrapolée de ρ_v pour $\theta \rightarrow 0$ diminue lorsque la masse de la particule en suspension augmente. C'est là une variation similaire à celle que l'on observe sur les chaînes macromoléculaires anisotropes (48). Toutefois, nos mesures sont encore trop peu précises pour que nous puissions déterminer si une relation de la forme $(\rho_v)_{\theta \rightarrow 0} \propto \frac{1}{M}$ est vérifiée dans notre cas.

Afin de marquer davantage l'écart par rapport à la théorie de Mie que constitue la dépolarisation de la lumière diffusée, nous avons tracé les cour-

bes de $\rho_w = \frac{H_h + V_h}{H_v + V_v}$; les deux termes du rapport étant obtenus successivement en polarisant le faisceau incident horizontalement et verticalement et en supprimant le polaroïde du faisceau diffusé. Le rapport ρ_w est relié à la quantité $Q(\theta)$ définie dans l'introduction par la relation :

$$\rho_w(\theta) = \frac{H_h + V_h}{H_v + V_v} = \frac{1 - Q(\theta)}{1 + Q(\theta)}$$

car

$$Q(\theta) = \frac{I_{\perp} - I_{\parallel}}{I_{\perp} + I_{\parallel}} = \frac{(H_v + V_v) - (H_h + V_h)}{(H_v + V_v) + (H_h + V_h)}$$

et si

$$Q(\theta) = \frac{\sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}$$

on a

$$\rho_w(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{1 + \sin^2 \theta}$$

S'il y a absence de dépolarisation, ces courbes doivent présenter un minimum égal à zéro pour $\theta = 90^\circ$ et de plus, être symétriques par rapport à cette valeur de θ .

Les courbes expérimentales sont bien symétriques par rapport à $\theta = 90^\circ$ mais le minimum de ρ_w est, pour $\theta = 90^\circ$, de l'ordre de 5 % (on a pratiquement $\rho_w = 2 \rho_v$). Cette valeur reste sensiblement la même pour tous les échantillons de noir H.A.F. Fig. 34.

Nous donnons, à titre de comparaison, une courbe obtenue avec une solution de polystyrène dans du benzène. Comme nous devons nous y attendre, la valeur de ρ_w , dans ce cas, est pratiquement égale à zéro pour $\theta = 90^\circ$. Cette dernière mesure constitue donc une vérification de l'appareil et permet d'affirmer que les dépolarisations déterminées avec les suspensions de noir de carbone ne sont pas dûes à des imperfections de ce dernier. Fig. 35

De plus, nous avons pris soin de faire des mesures de dépolarisation à différentes concentrations. Il n'y a pas de variation régulière et notable de ρ_v avec la concentration ; une telle variation signifierait la présence de diffusion multiple (49) qui n'existe donc pas pour nos suspensions.

Influence du solvant.

Nous avons effectué des mesures du rapport ρ_v avec des suspensions de noir de carbone dans les solvants suivants : acétone, cyclohexanone et acétophénone. Nous avons remarqué que ρ_v diminue régulièrement lorsque l'indice de réfraction du solvant augmente.

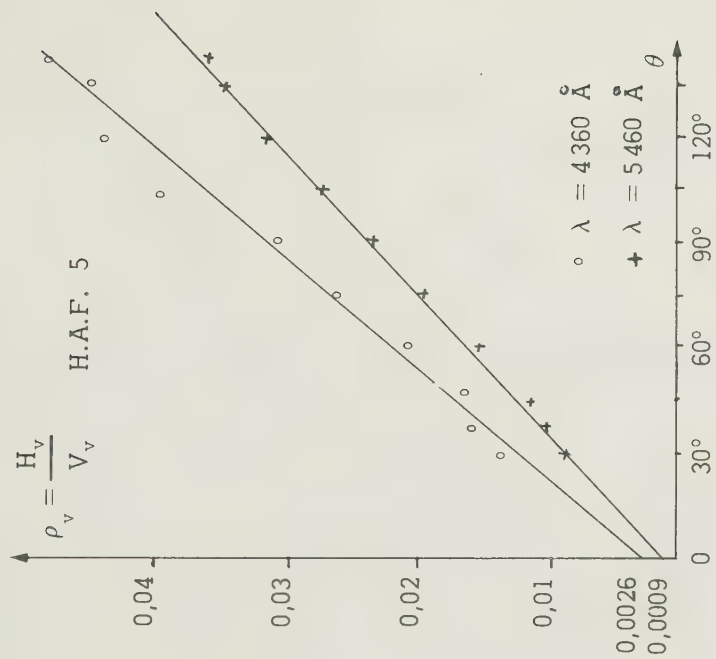


Fig. N° 33

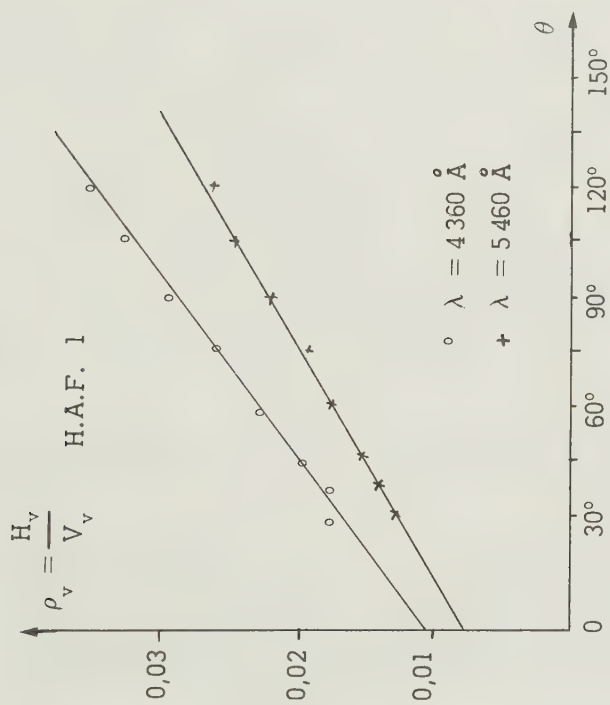


Fig. N° 32

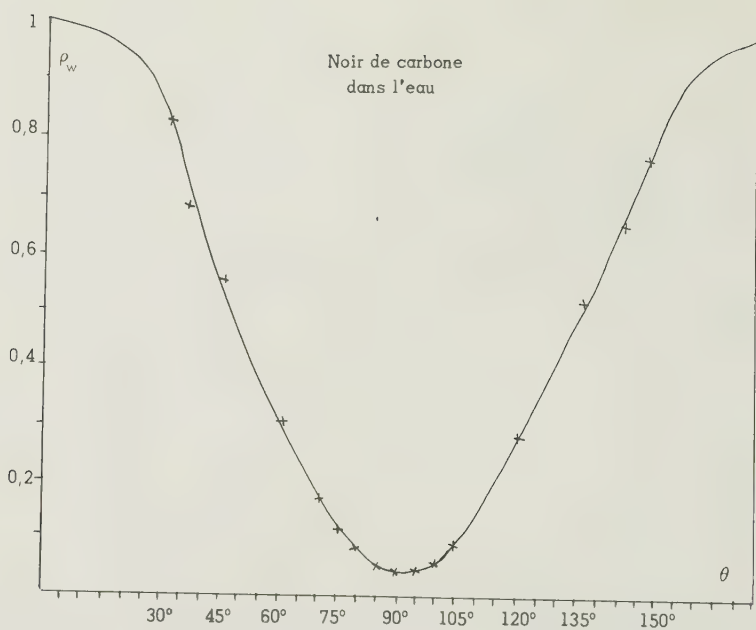


Fig. N° 34

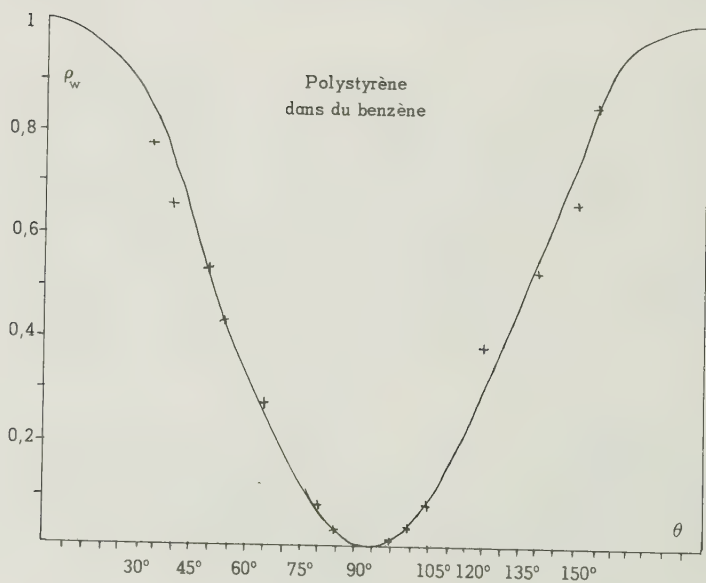


Fig. N° 35

Ainsi, pour un noir H.A.F. à $\theta = 90^\circ$ et pour $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ on obtient :

<u>Solvant</u>	:	<u>ρ_v</u>
acétone	:	2,43 %
cyclohexanone	:	2,26 %
acétophénone	:	1,98 %

La dépolarisation semble due en grande partie à la valeur élevée de l'indice de réfraction du carbone par rapport à celui du solvant.

B - REMARQUES.

Notons d'abord que la forte dépolarisation de la lumière, diffusée par les particules de noir de carbone en suspension, permet bien de confirmer que ce dernier n'est pas à l'état de sphères élémentaires isolées, mais, se présente sous forme d'agrégats. Cette première constatation est conforme à l'ensemble des mesures que nous avons faites jusqu'à présent. Mais, il faut aussi remarquer qu'un rapport de dépolarisation aussi élevé ne se conçoit que pour une particule de structure anisodiamétrique. Les agrégats ou chaînes de noir présenteraient donc une forte anisotropie de forme ; les branchements et l'effet de volume pourraient être responsables de cette anisotropie.

Cette dernière a été, d'ailleurs, confirmée par des mesures simplement qualitatives (expériences réalisées au C.R.M. à Strasbourg) de l'effet Kerr, de biréfringence d'écoulement et de diffusion de la lumière dans un champ électrique. Les suspensions de noir de carbone H.A.F. donnent des réponses très nettes à cet ensemble de processus d'orientation.

Toutefois, les études particulières de ces phénomènes d'orientation n'ont pas jusqu'à présent été développées suffisamment pour que l'on puisse leur donner une interprétation assez complète. La seule information que l'on peut en déduire, pour l'instant, est que les agrégats existent bien dans la suspension et qu'ils présentent une forte anisotropie de forme et une certaine biréfringence.

Par ailleurs, nous avons tenté d'expliquer la dépolarisation de la lumière diffusée par les agrégats de noir de carbone en cherchant à montrer que les interactions sphère-sphère (en fait, ici, dipôle-dipôle) en sont responsables.

Ainsi, nous avons essayé de tenir compte du fait que le champ agissant sur une sphère d'un agrégat est la somme du champ extérieur de l'onde incidente et de celui rayonné par les sphères voisines (50). Nos calculs ont été développés, dans le cas simple d'une chaîne gaussienne de sphères (ou dipôles), en ne faisant intervenir que "le champ interne" dû aux deux sphères

accolées à une sphère donnée et, en calculant l'effet moyen sur toutes les orientations dans l'espace.

Les valeurs de ρ_v que nous obtenons ainsi sont environ cent fois inférieures à celles que l'on mesure. La forme réelle et les branchements des agrégats, les charges électriques libres et les radicaux fixés à la surface des sphères élémentaires de noir sont, sans doute, responsables de ce désaccord.

Nous n'avons pas fait intervenir, dans notre calcul, tous ces facteurs qui doivent avoir une influence très grande sur la dépolarisation de la lumière. Il nous est impossible, dans l'état actuel de notre travail, de définir correctement le rôle important de ces divers facteurs. Des études sur l'effet Kerr et la biréfringence d'écoulement que présentent les suspensions de noir de carbone permettront de progresser dans ce domaine.

CONCLUSION

Dans la première partie de notre travail, nous avons abordé l'étude de l'influence d'un champ magnétique sur la répartition angulaire de l'intensité de la lumière diffusée par des solutions ou des suspensions.

Cette étude est essentiellement développée dans le cas des suspensions de particules absorbantes de forme lamellaire. Dans ce cadre, en interprétant la diffusion de la lumière comme une réflexion sur le plan des lamelles, nous déterminons les indices complexes de réfraction d'une variété de graphite naturel et du sulfure de molybdène.

Le processus d'orientation de ces particules, soumises à l'action d'un champ magnétique, est déterminé à l'aide d'un appareil que nous avons réalisé. Nous mettons en évidence, ainsi, des différences entre des suspensions de graphite et de pyrocarbone, différences liées aux états de surface des particules.

La seconde partie de notre étude a pour objet la diffusion de la lumière par des suspensions de noir de carbone. Nous montrons qu'il est possible d'utiliser, compte tenu de certaines modifications, la théorie de la diffusion de la lumière par des solutions macromoléculaires. Cette façon de procéder est limitée au cas où les sphères élémentaires de noir de carbone sont de faible dimension devant la longueur d'onde.

Il résulte de cette étude que le noir de carbone se présente sous forme d'agréats dont nous déterminons la "masse moléculaire" moyenne et le rayon de giration.

Ces grandeurs déterminées par diffusion de la lumière sont comparables à celles que l'on obtient, pour les mêmes suspensions, avec les techniques de sédimentation, viscosité et microscopie électronique.

L'étude systématique par diffusion de la lumière, sédimentation et viscosité, réalisée sur une série de six noirs du type H.A.F. dont les sphères élémentaires ont un rayon de l'ordre de $140 \text{ \AA}$, nous a permis de déterminer les "masses moléculaires" des chaînes de noir de carbone ainsi que leurs dimensions. Nous avons confirmé, à l'aide de ces mesures, la corrélation très nette qui existe entre les dimensions de chaînes de noir et les propriétés mécaniques des vulcanisats dans lesquels on les incorpore. De plus, nous avons montré que les chaînes de noir H.A.F. présentent un degré élevé de branchement et que le "volume exclu" a une grande influence sur la configuration de ces chaînes.

Enfin, nous avons fait des mesures de dépolarisation de la lumière diffusée par les agrégats de noir de carbone. Ce dernier point de notre travail,

bien qu'il fournisse des résultats en accord qualitatif avec ceux déjà obtenus, pose, en fait, un certain nombre de problèmes liés à l'anisotropie des particules de noir et aux effets de "champ interne".

Il est vraisemblable que l'étude des phénomènes d'orientation dans des champs électriques et d'écoulement permettra d'obtenir des informations importantes sur ces effets complexes de "champ interne" et de forme. De telles informations sont nécessaires pour une interprétation théorique plus complète et rigoureuse de la diffusion de la lumière par des agrégats de sphères absorbantes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. WIPPLER et H. BENOIT, MAKR. CHEM, 13, 1954, P. 7
- (2) VAN DE HULST, Light Scattering by SMALL PARTICLES
John WILEY, NEW-YORK 1957.
- (3) W. HELLER AND R.M. TABIBIAN J. PHYS. CHEM 66, 1962, 2059.
- (4) G.N. PLASS, APPL. OPT. 5, 1966, 279.
- (5) P.J. WYATT, Phys. Rev. 127, 1962, 1837.
- (6) J.R. HODKINSON AND I. GREENLEAVES, J. OPT. Soc. AM. 53, 1963, 577
- (7) H. BENOIT, R. ULLMAN, A.J. DE VRIES et C. WIPPLER, J CHIM. PHYS.
1962, 889.
- (8) M. NAKAGAKI, BUL. CHEM. SOC. JAPAN, 39, 1966, 1689.
- (9) W.R. BLEVIN AND W.J. BROWN, J. OPT. SOC. AM. 51, 1961, 975.
- (10) C. HIEMENZ AND R.D. VOLD,
J. COLLOID. Sci. 21, 1966, 479.
- (11) H. SENFTLEBEN UND E. BENEDICT, Ann. PHYS. 60, 1919, 297.
- (12) W.D. ERICKSON, Thèse, Massachusetts Institute of Technology, 1961.
- (13) W.H. DALZELL, Thèse, Massachusetts Institute of Technology, 1965.
- (14) MOGLICH, Ann. Phys. 83, 1927, 609.
- (15) TRINKS, Ann. Phys. 22, 1935, 561.
- (16) P. DEBYE AND E.W. ANNACKER, J. PHYS. COLL. CHEM, 55, 1951, 644
- (17) M. BORN AND E. WOLF, PRINCIPLES OF OPTICS, PERGAMON PRESS.
- (18) C. WIPPLER et G. SCHEIBLING, J. CHIM. PHYS. 51, 1954, 201.
- (19) J.T. Mc CARTNEY AND S. ERGUN, J. OPT. SOC. AM, 52, 1962, 197.
- (20) J.T. Mc CARTNEY AND S. ERGUN, FUEL (LONDON), 37, 1958, 272.
- (21) P. LANGEVIN, ANN. CHIM. 5, 1905, 70.
- (22) E. POQUET, N. LUMBROSO, J. HOARAU, A. MARCHAND, A. PACAULT
et D.E. SOULE, J. CHIM. PHYS. 57, 1960, 866.
- (23) BECKMAN AND SPIZICHINO, The Scattering of Electromagnetic waves
from rough surfaces, Pergamon Press 1963.

- (24) G. MIE, Ann, PHYS. 25, 1908, 377.
- (25) LORD RAYLEIGH, PHIL. MAG, 12. 1881, 81.
- (26) K.A. STACEY, Light SCATTERING in PHYSICAL CHEMISTRY, ACADEMIC PRESS, NEW-YORK, 1956.
- (27) H. SENTTLEBEN UND E. BENEDICT, Ann, PHYS. 54, 1917, 65.
- (28) M. BORN, OPTIK, J. SPRINGER, BERLIN 1933.
- (29) JJ HERMANS AND S. LEVINSON, J. OPT. SOC. AM. 41, 1951, 460.
- (30) J.B. DONNET, J. CHIM. PHYS. 50, 1953, 380.
- (31) C. REITZER, Thèse, Univ. DE STRASBOURG, 1960.
- (32) B. H. ZIMM, J. CHEM. PHYS. 16, 1948, 1093.
- (33) C. TANFORD, PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES J. WILEY AND SONS, NEW-YORK, 1961, P. 372.
- (34) IDEM P. 382.
- (35) C.I. CARR AND B.H. ZIMM, J. CHEM. PHYS. 18, 1950, 1616.
- (36) C. TANFORD, PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES, J. WILEY AND SONS, NEW-YORK, 1961, P. 156.
- (37) IDEM P. 156.
- (38) B.H. ZIMM and W.H. STOCKMAYER, J. Chem. Phys., 17, 1949, 1301.
- (39) M.V. VOLKENSTEIN, CONFIGURATIONAL STATISTICS OF POLYMERIC CHAINS, INTERSCIENCE PUBLISHERS, P. 366.
- (40) IDEM P. 373.
et R.J. RUBIN, J. Chem. Phys. 20, 1952, 1940.
- (41) C. ECKHARDT, Thèse, Université de Strasbourg, 1966.
- (42) M.V. VOLKENSTEIN, Configurational Statistics of Polymeric Chains, Interscience Publishers, P. 364.
- (43) K.H. MEYER et A. Van der WYK, J. Chim. Phys. 50, 1935, 549.
- (44) FLORY and FOX, J. Phys. Chem. 53, 1949, 197.
- (45) LORD RAYLEIGH, PHIL. MAG. 49, 1900, 324.
- (46) R.S. KRISHNAN, PROC. IND. ACAD. Sci. A 10, 1939, 395.
- (47) F. PERRIN, J. CHEM. PHYS. 10, 1942, 425.
- (48) P. HORN, Thèse, Univ. de Strasbourg, 1955.
- (49) J. KRAUT AND W.B. DANDLIKER, J. OF. POL. SCI. 18, 1955, 563.
- (50) J.G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys. 4, 1936, 592.

Nom de l'Etudiant : PREMILAT

Nature de la Thèse : SCIENCES PHYSIQUES

Titre de la Thèse : DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR DES SUSPENSIONS
DE PARTICULES ABSORBANTES

Vu, Approuvé
et Permis d'Imprimer
NANCY, le 22 Avril 1968
Le Doyen,

J. AUBRY

DEUXIEME THESE

ISOMERIE DE ROTATION ET INVERSION
- ETUDES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUE.

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achévé d'imprimer le 23 Décembre 1968
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépôt légal N° 411 Faculté des Sciences Editeur
4ème trimestre 1968



